Phil. Buch
Berlin S.O. 16.

~~A 89~~

Chemische Fabrik
Stockhausen & Cie.
Buch & Landauer A.-G.
BERLIN SO.16

XIV. 1

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

PRODUITS CHIMIQUES, MATIÈRES PREMIÈRES

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION et APPRÊT DES FIBRES TEXTILES ET DU PAPIER, etc.

FONDÉE PAR : HORACE KOECHLIN ET LÉON LEFÈVRE

DIRECTEUR : LÉON LEFÈVRE

Principaux Collaborateurs :

FRANCE : **Blondel** (**Emile**), Chimiste manufacturier, Vice-président du comité de chimie de la *Société industrielle* de Rouen. — **Duboso** (**A.**), Chimiste à Rouen. — **Grimaux** (**Ed.**), Membre de l'Institut, à Paris. — **Haller**, Membre correspondant de l'Institut, directeur de l'*Institut Chimique* de Nancy. — **Lauth** (**Ch.**), Directeur de l'*École de chimie industrielle* de la ville de Paris. — **Persoz**, Directeur de la Condition des laines et des soies, à Paris. — **Piequet** (**O.**), Chimiste coloriste, Secrétaire du comité de chimie de la *Société industrielle* de Rouen. — **Prud'homme**, ancien élève de l'École polytechnique, à Paris. — **Seyewetz**, Sous-directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — **Sisley**, Chimiste coloriste à Lyon. — **Vignon** (**L.**), Professeur à l'*Université* et Directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — ALLEMAGNE : **Buntrock**, Chimiste technique à Elberfeld. — **Witt** (**Otto. N.**), Professeur à la *Königl. technischen Hochschule*, à Berlin. — ALSACE-LORRAINE : **Noelting**, Directeur de l'*École de chimie* de Mulhouse. — **Scheurer** (**Albert**), Secrétaire du comité de chimie de la *Société industrielle* de Mulhouse. — **Schmid** (**Henri**), Chimiste à Mulhouse. — **Stamm**, Chimiste de la maison Gros-Roman à Wesserling. — **Wehrlin**, de la maison Weis-Friess, à Mulhouse. — ANGLETERRE : **Cross** et **Bevan**, Chimistes à Londres. — **Hummel**, Professeur de teinture au *Yorkshire College*, à Leeds. — **Knecht**, Professeur de chimie à la *Technical School*, à Manchester. — **Meldola**, Membre de la Royal Society, Professeur de chimie à Londres. — **Sansone**, Chimiste coloriste à Manchester. — AUTRICHE : **Brandt** (**Ch.**) Chimiste de la maison Leitenberger à Cosmanos-Josefsthal. — **Friedlaender** (**P.**), Professeur au *Technologischen gewerbe-Museums*, à Vienne. — BELGIQUE : **Gillet**, Professeur de chimie à l'*École supérieure des fibres textiles* à Verviers. — ESPAGNE : **E. Schultz**, Chimiste à Barcelone. — ÉTATS-UNIS : **Schaeffer**, Chimiste des Manchester Mills, à Manchester N. H. — ITALIE : **Dosne**, Chimiste coloriste à Aglié. — JAPON : **Inabata**, chimiste à Kyoto. — MEXIQUE : **Pick**, Chimiste de l'Établissement d'impression de *Rio Blanco* (Orizaba). — RUSSIE : **Binder**, Chimiste de la maison Émile Zundel, à Moscou. **Schaposchnikoff**, *Institut technologique de l'Empereur Nicolas Ier*, à St-Pétersbourg. — SUISSE : **Gnehm**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Nietzki**, Professeur de chimie à l'*Université* de Bâle. — **Lunge**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Reverdin**, Chimiste à Genève. — TURQUIE : Dr **Nicolle**, Directeur de l'*Institut impérial de Bactériologie* de Constantinople.

TOME DEUXIÈME

FORMANT

L'ANNÉE 1898

PARIS

AU BUREAU DE LA REVUE : 23, CHAUSSÉE D'ANTIN

Et chez MASSON et Cie, éditeurs, 120, Boulevard Saint-Germain.

1898

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES

INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

—

2me ANNÉE

TOME DEUX

Corbeil. — Imprimerie Ed. Crété

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
NCSU Libraries

http://www.archive.org/details/revuegnraled02pari

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 1. — Tome II — 1er janvier 1898

140

PRÉPARATION ET CONSTITUTION DU VERT PHTALIQUE

Par MM. A. HALLER et A. GUYOT.

Le nom de vert phtalique a été introduit, dans la science, par M. Otto Fischer (1), qui l'a attribué à une matière colorante verte obtenue, en très petite quantité, en faisant agir du chlorure de phtalyle sur la diméthylaniline en présence du chlorure de zinc.

Ayant cherché à préparer ce vert d'après la méthode de l'auteur, nous n'avons réussi qu'à en obtenir des traces ; cet insuccès nous a conduit à supposer que la formation de cette matière colorante était due à la présence, dans le chlorure de phtalyle, d'un autre corps auquel le vert devait sa formation. Pour arriver à résoudre la question, nous avons repris l'étude de la réaction du chlorure de phtalyle ordinaire sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, et nous avons pu constater qu'outre le diphénylphtalide, il se formait de petites quantités d'un nouveau composé répondant à la formule $C^{20}H^{18}O$. Ce corps, reproduit par différents autres procédés, et en particulier en faisant agir du tétrachlorure de phtalyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, n'est autre chose que de la diphénylanthrone décrite par nous dans un mémoire antérieur (2). La formation de ce corps, aux dépens du dichlorure de phtalyle, était donc due à la présence, dans ce dichlorure, de petites quantités de tétrachlorure dont le point d'ébullition est voisin de celui du dichlorure :

$$C^6H^4 \begin{cases} CC^{Cl_2} \\ COC \end{cases} + 3C^6H^6 = C^6H^4 \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C \\ CO \end{cases} + 4HCl.$$

De là à conclure que le vert phtalique pouvait avoir une origine semblable, il n'y avait qu'un pas. Nous l'avons en effet obtenu en faisant agir du tétrachlorure de phtalyle, dissous dans du sulfure de carbone, sur une solution de diméthylaniline et de chlorure d'aluminium dans ce même sulfure. La réaction, très vive au début, est terminée au bout de quelques minutes. Le contenu du ballon se dépose en deux couches : une couche supérieure, peu colorée, qu'on enlève par décantation, et une couche inférieure, ayant l'aspect d'un goudron, visqueux, et qui semble être une combinaison organo-métallique que l'eau décompose avec formation de la matière colorante cherchée. Pour isoler ce produit, il suffit de reprendre le goudron par 4 à 5 litres d'eau, de porter le mélange à l'ébullition et de filtrer. Par refroidissement, on obtient un dépôt de petites aiguilles ou de feuillets dorés, qu'une seconde cristallisation dans l'eau bouillante permet d'isoler à l'état de pureté. Ce produit constitue le *chlorhydrate de la matière colorante*; il peut être obtenu avec un rendement de 60 à 95 % du poids du tétrachlorure mis en œuvre. Le chlorhydrate, desséché à 100°, répond à la formule $C^{32}H^{34}N^3OCl + H^2O$.

Le *chloroplatinate* $(C^{32}H^{34}N^3OCl)^2 3PtCl^6H^2$, s'obtient cristallisé en beaux feuillets d'un rouge vermillon quand on précipite une solution chlorhydrique concentrée et bouillante du chlorhydrate, par un excès de chlorure de platine. Pour l'analyse, on a fait cristalliser le produit dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, puis les cristaux obtenus ont été séchés sous cloche en présence de chaux vive et jusqu'à poids constant.

Analyse de ce chloroplatinate.

	Calculé pour $(C^{32}H^{34}N^3OCl)^2 3PtCl^6H^2$.	Trouvé I.	II.	III.	IV.
Pt %	25.9	25.90	25.90	25.92	25.89

(1) *Ann. Chem.*, t. CCVI, p. 112.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 102. — *Bull. Soc. chim.*, [3], 1897, t. XVII, p. 873.

La formule que nous assignons à ce composé s'appuie sur les considérations suivantes :

Les bases des matières colorantes aminées se rattachant au triphénylméthane — et notre vert appartient à cette classe de colorants, comme nous le démontrons plus loin — et qui renferment n atomes d'azote, peuvent, d'après les expériences de M. Rosenstiehl, fixer $n + 1$ molécules d'acide chlorhydrique pour donner des polychlorhydrates dont le type est le polychlorhydrate de pararosaniline.

$$\begin{array}{c} C^6H^4NH^2HCl \\ Cl.C{-}C^6H^4NH^2HCl \\ C^6H^4NH^2HCl \end{array}$$

Mais il est bien évident qu'un semblable composé, quoique renfermant quatre atomes de chlore, ne fixera pas deux atomes de platine, mais seulement un atome et demi, soit trois atomes de métal sous la forme de chlorure, pour deux molécules de polychlorhydrate, car ce sont les atomes d'azote pentavalent qui contribuent seuls à fixer du chlorure de platine.

Ces considérations s'appliquent au chloroplatinate que nous obtenons et qui, par son mode d'obtention (précipitation en milieu fortement acide) doit être considéré comme un chloroplatinate du type précédent.

Si donc la formule du chlorhydrate neutre est $C^{32}H^{34}N^3ClO$, celle du polychlorhydrate sera : $C^{32}H^{34}N^3ClO + 3HCl$ et celle du chloroplatinate correspondant $(C^{32}H^{34}N^3ClO)^3 + 3PtCl^6H^2$, ou, en adoptant la formule de constitution discutée à la fin du mémoire :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} Cl\,C \left\langle \begin{array}{l} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{array} \right. \\ CO.C^6H^4N(CH^3)^2 \end{array} \right.$$

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} Cl\,C \left\langle \begin{array}{l} C^6H^4N(CH^3)^2HCl \\ C^6H^4N(CH^3)^2HCl \end{array} \right. \\ CO.C^6H^4N(CH^3)^2HCl \end{array} \right.$$

$$\left[C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} Cl\,C \left\langle \begin{array}{l} C^6H^4N(CH^3)^2HCl \\ C^6H^4N(CH^3)^2HCl \end{array} \right. \\ CO.C^6H^4N(CH^3)^2HCl \end{array} \right. \right]^2 3PtCl^4$$

La concordance des chiffres trouvés à l'analyse avec ceux prévus par cette théorie en démontre l'exactitude :

Les autres sels de la nouvelle matière colorante s'obtiennent, soit par dissolution de la base libre dans l'acide, soit par double décomposition entre un sel d'argent et le chlorhydrate. Ils cristallisent très facilement, surtout en milieu acide, sont en général peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante ou dans l'alcool.

Ce dernier dissolvant les abandonne par évaporation lente en cristaux quelquefois assez volumineux. Leurs solutions aqueuses possèdent une nuance très voisine de celle du vert malachite, mais légèrement plus bleue, et virent comme celles de ce dernier colorant en jaune orangé par les acides minéraux. Ce changement de coloration est dû à la formation des sels polyacides, cristallisant généralement bien, mais dissociables par l'eau. L'*azotate* $C^{32}H^{34}N^3ON^3$ cristallise en feuilles mordorées faciles à obtenir anhydres, car elles ne sont pas hygrométriques comme celles du chlorhydrate. Le sel séché à 100° a donné à l'analyse :

	Trouvé.			
Calculé pour $C^{32}H^{34}N^4O^4$	I.	II.	III.	IV.
C % 71.37	71.52	71.00	»	»
H % 6.31	6.84	6.74	»	»
N % 10.40	»	»	10.50	10.52

Le *sulfate acide* se présente sous la forme d'aiguilles rouges qui n'ont pas été analysées.

Leucobase du vert phtalique. — Ce dérivé s'obtient en traitant par de la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique jusqu'à décoloration complète, une solution aqueuse de la matière colorante que nous venons de décrire. On sépare le zinc en excès par filtration et on rend fortement alcalin le liquide filtré, de façon à précipiter la leucobase et à maintenir en dissolution l'oxyde de zinc. Le précipité de leucobase est essoré et purifié par cristallisations répétées dans le chloroforme et le benzène. On obtient ainsi de petits prismes brillants, possédant toutes les propriétés de la leucobase du vert phtalique de M. Otto Fischer, et fondant comme cette dernière à 235-236° C.

Si l'analogie des circonstances de formation et la similitude des propriétés de notre matière colorante et de celle de M. O. Fischer pouvaient laisser subsister quelques doutes sur l'identité des deux produits, la comparaison des propriétés des deux leucobases, obtenues de la même façon, les lèverait certainement. Ces deux bases ont même point de fusion, même rapport de solubilité, leurs cristaux ont même habitus, et enfin, fait très caractéristique, les résultats donnés par Fischer lui-même, pour l'analyse de sa leucobase, sont d'accord avec ceux qu'exige notre propre leucobase, c'est-à-dire un composé de la forme $C^{32}H^{36}N^3O$.

	Calculé pour $C^{32}H^{36}N^3O$.	Trouvé par Fischer.
C %	80.5	80.7
H %	7.3	7.4
N %	8.8	8.2

Cet ensemble de faits nous autorise à conclure de la façon la plus absolue à l'identité complète du vert phtalique de Fischer avec la matière colorante verte obtenue par nous, la différence entre les résultats donnés par le savant allemand et les nôtres pour l'analyse du chlorhydrate trouvant son explication dans la grande hygromicité du sel, propriété qui aura sans doute échappé à M. Fischer.

Formule de constitution du vert phtalique. —

I. Suivant M. O. Fischer, le vert phtalique ne serait autre chose que du chlorhydrate de *tétraméthyldiaminophényloxanthranol* dont la formation serait due à la présence, dans le dichlorure de phtalyle, qui a servi à l'auteur dans la préparation de son produit, d'une certaine quantité de chlorure symétrique, le chlorure dissymétrique donnant de la diméthylanilinephtaléine :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right. + 2C^6H^5N(CH^3)^2$$
$$= H^2O + HCl + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Cl\\ \\ CO\end{matrix}\right.C\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\ \\ C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$$

L'eau formée réagit ensuite sur l'atome de chlore et le remplace par OH :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Cl\\ \\ CO\end{matrix}\right.C\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\ \\ C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right. + H^2O$$
$$= HCl + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}HO\\ \\ CO\end{matrix}\right.C\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\ \\ C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$$

vert phtalique selon Otto Fischer.

Au leucodérivé de ce vert, reviendrait la formule :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\\ |\\ COH\end{matrix}\right.\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\ \\ C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$$

Or, dans une note publiée dans les *Comptes rendus* (t. CXXV, p. 287), nous avons signalé la préparation du tétraméthyldiaminophényloxanthranol au moyen de l'anthranol correspondant et avons reconnu qu'il différait totalement du vert phtalique décrit par O. Fischer. Tandis que les sels du vert sont très stables, ceux de l'oxanthranol en question sont, au contraire, très instables et se dissocient facilement au contact de l'eau.

II. En nous basant sur l'action du tétrachlorure de phtalyle sur le benzène qui, ainsi que nous l'avons signalé plus haut, donne lieu à la formation de diphénylanthrone, notre vert devrait être considéré comme le dérivé hexaméthylé triaminé de cette anthrone, c'est-à-dire comme le chlorhydrate de l'hexaméthyltriaminodiphényleanthrone formée suivant l'équation :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}\\ \diagdown COCl\end{matrix}\right. + 3C^6H^5N(CH^3)^2$$
$$= \left[\begin{matrix}(CH^3)^2NH^2C^6\\ \\ C^6H^4\end{matrix}\right\langle\begin{matrix}C\\ \\ CO\end{matrix}\left\rangle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\ \\ C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right] HCl + 3HCl.$$

Mais cette formule de constitution qui conduit bien à un chlorhydrate $C^{32}H^{34}N^3OCl$ et à un azotate $C^{32}H^{34}N^4O^4$ justifiés par les analyses, ne permettait pas de prévoir l'existence d'un chloroplatinate renfermant 25,9 % de platine.

D'autre part, elle ne rendait pas compte des analogies évidentes que ce colorant présente avec le vert malachite.

III. M. Rosenstiehl, qui a bien voulu nous faire faire des essais de teinture avec cette matière, fut frappé de cette analogie et nous a proposé la formule de constitution suivante :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}\\ \diagdown COCl\end{matrix}\right. + 3C^6H^5N(CH^3)^2$$
$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Cl\\ \\ CO\end{matrix}\right.C\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\ C^6H^4N(CH^3)^2\\ C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right. + 3HCl$$

Il est facile de voir que cette formule est isomérique avec la précédente; elle établit en outre une étroite parenté avec le vert malachite et notre colorant et fait prévoir pour ce dernier l'existence d'un chloroplatinate de la forme:

$$\left[C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Cl\\ \\ COC^6H^4N(CH^3)^2HCl\end{matrix}\right.C\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2HCl\\ C^6H^4N(CH^3)^2HCl\end{matrix}\right.\right]^2 + 3PtCl^4$$

ou

$$\left[C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Cl\\ \\ COC^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right.C\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\ C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right.\right]^2 + 3PtCl^6H^2$$

c'est-à-dire renfermant bien, comme nous l'avons montré, 25,9 de platine.

Elle se justifie, si l'on remarque que nous avons démontré que le tétrachlorure de phtalyle, possédant un schéma dissymétrique, peut être considéré comme du phénylchloroforme orthosubstitué par COCl, et si l'on se rappelle la formation du vert malachite au moyen du phénylchloroforme et de la diméthylaniline.

Enfin, le vert phtalique se comporte, au point de vue tinctorial, comme le vert malachite, tout en donnant des nuances plus bleues. Cette propriété est d'accord avec les faits observés sur un certain nombre de décolorants du triphénylméthane substitués en ortho, comme le bleu patenté, les couleurs découvertes par M. Sandmeyer et M. Suais, celles signalées par M. Noelting (1), etc.

Nous nous rallions donc entièrement à cette manière de voir et adoptons la formule proposée par M. Rosenstiehl. Dans ces conditions, le leucodérivé du vert pourra se représenter par :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}H\\ \\ COC^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right.C\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\ C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$$

formule qui, ainsi que nous l'avons démontré, répond précisément aux chiffres d'analyse pu-

(1) *Revue des matières colorantes*, t. I, p. 25, 42.

bliés par M. O. Fischer pour son leucodérivé.

En résumé : 1° le vert phtalique de M. O. Fischer est identique avec la matière colorante verte qu'on obtient par condensation du tétrachlorure de phtalyle avec la diméthylaniline.

2° La présence, démontrée par nous comme normale, de tétrachlorure de phtalyle dans le dichlorure, explique la formation du vert phtalique dans la réaction de Fischer.

3° Le vert phtalique ne se rattache pas au groupe du phénylanthracène ni à celui de la diphénylanthrone, mais au groupe du triphénylméthane, et doit être considéré comme de l'éther chlorhydrique du tétraméthyl diaminotriphénylcarbinol (ou vert malachite) substitué en ortho dans le noyau non aminé par le radical $CO\text{-}C^6H^4N(CH^3)^2$.

4° Les remarques que nous avons été amené à faire à l'occasion du chloroplatinate du vert phtalique s'appliquent à toutes les matières colorantes basiques du groupe du triphénylméthane. Nous nous réservons l'étude des chloroplatinates analogues préparés avec ces colorants.

Institut chimique de l'Université de Nancy, déc. 1897.

135

RONGEAGE DU ROUGE TURC PAR LA MÉTHODE ALCALINE (1)

Par M. Wlad. TRJAPKINE.

Ce procédé de rongeage est basé sur la transformation de la laque du rouge d'Andrinople par l'action de la soude caustique. Il consiste à imprimer, sur le tissu teint en rouge turc, une couleur à base de soude caustique, additionnée de certaines substances. Au vaporisage, la soude caustique détruit la laque du rouge turc et, aux endroits ainsi imprimés, il se forme des combinaisons alcalines des produits de la décomposition de la laque du rouge, tels que l'alizarate (purpurate et flavopurpurate), l'aluminate, le stannate et les savons d'acides gras, qui sont ensuite enlevées de la fibre, ainsi que l'excès d'alcali libre, par des bains appropriés.

L'idée de rongeage du rouge turc au moyen de soude caustique a été pour la première fois réalisée dans le procédé Schlieper, qui permet d'obtenir, sur rouge d'Andrinople, les dessins blancs et bleus.

Plus tard, on a montré la possibilité d'associer, à ces deux couleurs, le jaune, et, par conséquent, le vert, et on produit ainsi l'enluminage complet du rouge turc. Le procédé Schlieper, qui s'applique avec succès aux articles rouge bleu, présente pour le rongeage du rouge turc en autres couleurs des difficultés qui l'empêchèrent de se généraliser dans les ateliers et de remplacer la méthode classique de rongeage « à la *cuve décolorante* ». Mais, cependant, il a inspiré les recherches des chimistes coloristes et a donné lieu à quelques procédés modifiés.

La meilleure de ces modifications consiste dans l'emploi du silicate de soude comme partie importante des couleurs rongeantes alcalines et dans la composition des bains de dégommage. En donnant aux couleurs d'enluminage du rouge turc plus de solidité et de vivacité que le procédé à la cuve décolorante, cette méthode de rongeage remplace ce dernier avec succès. Dans les établissements russes, qui fabriquent spécialement les rouges turcs, la nouvelle méthode, appliquée sous le nom de *méthode alcaline*, est exploitée depuis six ou sept ans sur une très grande échelle.

Nous croyons intéressant d'en donner ici la description détaillée, mais avant d'entrer dans la question, il nous semble nécessaire de dire quelques mots de la composition du rouge turc et de sa résistance aux alcalis.

Le rouge turc offre une plus ou moins grande résistance aux alcalis selon la nature chimique des polyoxyanthraquinones qui lui ont donné naissance. Les trioxyanthraquinones isomères : purpurine, anthra et flavopurpurine, employés dans la teinture pour obtenir les rouges jaunâtres, forment des laques moins résistantes aux alcalis que celles d'alizarine. La position relative des hydroxyles (OH) des trioxyanthraquinones a une influence, non seulement sur la nuance des laques, mais aussi sur la résistance de ces derniers aux alcalis. Les laques d'anthrapurpurine sont plus solides aux alcalis que celles de flavopurpurine et de purpurine. La résistance des laques des polyoxyanthraquinones aux alcalis a une certaine relation avec la solubilité de ces matières colorantes elles-mêmes dans les lessives alcalines et la solubilité de leur sels alcalins dans l'eau. De toutes les polyoxyanthraquinones employées pour produire le rouge turc, l'alizarate et ses sels alcalins sont les moins solubles dans les dissolvants mentionnés, tandis que la flavopurpurine et ses combinaisons alcalines sont les plus solubles.

De ces propriétés, il résulte que les teintures obtenues au moyen des trioxyanthraquinones se laissent ronger plus facilement que celles faites avec l'alizarine, et les produits de la décomposition de cette dernière laque s'enlèvent beaucoup moins facilement de la fibre que ceux des laques des trioxyanthraquinones. Mais en même temps, il faut tenir compte de l'action qu'exercent les bains de dégommage alcalins sur le fond rouge turc, qui peut s'altérer et s'affaiblir, d'autant plus facilement qu'il est produit

(1) Voir l'article de M. Oswald, *Rev. des mat. col.*, t. I, p. 184.

avec les trioxyanthraquinones, tandis que le fond rouge alizarine pure résiste mieux à ce traitement.

La quantité de corps gras déposée sur les fibres a moins d'influence sur la réussite du rongeage, d'après la méthode que nous allons décrire, que dans le rongeage à la cuve décolorante, et les pièces assez fortement huilées se laissent ronger assez facilement. Mais cependant, on ne doit pas dépasser une certaine limite. Les pièces huilées, par exemple, avec une solution contenant, par litre, environ 300 grammes d'huile rouge turc à 50 % se laissent ronger déjà difficilement aux parties fines du dessin.

La chaux, grâce au peu de solubilité de l'alizarate de calcium, a une influence sur la réussite du rongeage. Plus il y a de chaux déposée sur l'étoffe, plus il est difficile d'arriver à un rongeage net. Cette influence s'affaiblit considérablement dans le cas des rouges aux trioxyanthraquinones.

Le rouge turc se laisse ronger plus ou moins facilement suivant l'intensité de la couleur. Plus il y a de matière colorante fixée, plus difficile est le rongeage.

La teinture du tissu destiné à être rongé se fait d'après les méthodes ordinaires. Cependant il arrive parfois qu'il y a avantage à donner aux pièces un huilage plus fort que d'habitude.

On sait que, dans le traitement à la cuve décolorante, les rouges à l'anthrapurpurine pure ou mélangée à d'autres trioxyanthraquinones brunissent et le fond subit une altération. Les bains de dégommage du procédé alcalin appliqués convenablement, tant sous le rapport de la concentration que sous celui de la durée du traitement, n'exercent pas une action nuisible sur la beauté du fond rouge obtenu avec les trioxyanthraquinones. Dans beaucoup de cas, pour faciliter le rongeage, on teint les rouges avec les marques d'alizarines correspondant aux trioxyanthraquinones, telles, par exemple, que les marques : SX, SXE, RG, Gl, de la Badische. Mais la méthode alcaline permet aussi de ronger les teintes plus bleuâtres obtenues avec des mélanges où domine l'alizarine.

Pour arriver à faire des articles reproduisant exactement le genre à la cuve décolorante, on prend, généralement, les rouges bleuâtres, obtenus avec un mélange contenant des proportions variant de 75 à 50 % d'alizarine et de 25 à 50 % d'anthrapurpurine. Les proportions suivantes peuvent être prises comme exemple dans la fabrication du genre à la cuve décolorante : 70 % V*a* (B.A.S.F.) et 30 % SX (B.A.S.F.).

Le rongeant alcalin se compose, en général, de soude caustique et de silicate de soude. La soude est le corps essentiel qui communique au rongeant son action dissolvante sur la laque rouge d'Andrinople. Pour préparer le rongeant, on l'emploie soit à l'état sec en petites plaques qu'on dissout dans l'épaississant chaud, soit à l'état de lessive concentrée à 48-50° B. qu'on ajoute à l'épaississant.

On préfère parfois ce dernier mode d'opération parce que la lessive caustique, au repos, laisse déposer ses impuretés, et on peut ainsi se servir de dissolutions plus pures pour préparer les couleurs d'impression.

Il est nécessaire de s'assurer que la soude caustique ne contient pas de sulfures, qui pourraient nuire à la pureté des jaunes par suite de la formation de sulfure de plomb. La force du rongeant, c'est-à-dire sa teneur en alcali libre, est réglée d'après l'intensité du rouge, sa composition qualitative, ainsi que la nature des couleurs rongeantes. La quantité de soude caustique varie, suivant les cas, de 300 à 450 gr. par litre de couleur d'impression.

La couleur rongeante, préparée avec la soude caustique seule, décompose bien la laque du rouge turc, mais le blanc produit n'est pas suffisant parce que les surfaces rongées retiennent énergiquement une certaine quantité d'alizarates peu solubles que l'on enlève avec une grande difficulté et qui possèdent, en outre, une coloration bleu-violet assez intense. Le silicate de soude, introduit dans le rongeant, permet d'obtenir un blanc meilleur que celui produit sans addition à la couleur de silicate de soude. Cette action favorable du silicate de soude s'explique par la propriété qu'a ce dernier de former, avec les alizarates, des combinaisons plus solubles et plus faciles à enlever du tissu. Pour préparer les couleurs rongeantes, on se sert de silicate de soude marquant 38-40° B.; on prend, suivant les cas, 0 lit. 075 à 0 lit. 25 de silicate de soude à 38-40° B. par litre de couleur d'impression.

Nous aurons plus tard l'occasion d'examiner la composition chimique du silicate de soude et son influence sur le dégommage, mais nous remarquerons dès maintenant que, pour la raison indiquée plus haut, le silicate de soude ne doit pas contenir de sulfures. Généralement, le silicate de soude est ajouté aux couleurs refroidies et peu de temps avant l'impression, parce que les couleurs, additionnées du silicate de soude et laissées en repos, précipitent à la longue.

Les rongeants alcalins sont, ordinairement, additionnés d'essence de térébenthine et, dans beaucoup de cas, de glycérine. Outre son action spéciale sur les solutions renfermant des oxydes métalliques (1), la glycérine donne aux couleurs plus de liant et favorise leur pénétration à l'intérieur du tissu. L'essence de térébenthine a pour but d'empêcher la formation de la mousse lors du travail.

Les épaississants qui servent le plus généralement sont : l'amidon grillé, la dextrine, le british-gum, le léiogomme, la gomme Sénégal,

(1) Voir l'article de M. Gros-Renaud sur les mordants alcalins, *Rev. des mat. col.*, t. II, p. 19.

l'amidon ordinaire et l'amidon de maïs. Ces deux derniers donnent des couleurs très épaisses et conviennent bien pour épaissir les bleus, qui peuvent demeurer plus à la surface du tissu que les autres couleurs rongeantes. Autrement, ils ne s'appliquent que rarement.

Les autres matières épaississantes sont choisies d'après le genre, la forme des dessins, l'espèce du rongeant, le tissu, etc.

On sait que les alcalis caustiques transforment l'amidon en empois à froid. Pour épaissir les couleurs alcalines rongeantes avec l'amidon pur ou, comme il arrive plus souvent, mélangé à la british-gum, il suffit donc d'ajouter la dissolution de soude caustique à ces matières épaississantes, préalablement délayées dans l'eau.

Parfois on prépare d'abord un empois d'amidon cuit, et on le mélange avec la soude caustique. Si, dans ce cas, on prend l'empois d'amidon clair, on obtient de bons résultats. Si au contraire l'empois d'amidon est fort, il est difficile d'obtenir une couleur homogène.

La dextrine, la british-gum et les autres matières épaississantes analogues, sont ajoutées à l'état solide à la dissolution de soude caustique; ils y dissolvent à froid et déterminent l'épaississage de la couleur. Cette manière d'épaissir les couleurs alcalines est peu en usage. Généralement, on prépare d'abord une dissolution aqueuse des épaississants, et on la mélange à la soude caustique. Dans quelques cas, on dissout l'épaississant dans une quantité suffisante d'eau, variable suivant les cas, et on y ajoute la soude caustique en morceaux. La dissolution de soude caustique, préalablement épaissie avec un épaississant quelconque, s'appelle *épaississant alcalin*; elle sert à faire les rongeants alcalins. On la prépare ordinairement à l'avance et on la conserve dans des vases parfaitement bouchés.

Le contact de la lessive alcaline augmente le pouvoir épaississant des substances employées.

Pour bien réussir cet épaississage des couleurs alcalines, il faut remplir quelques conditions essentielles.

En premier lieu, on doit ajouter la dissolution de la soude caustique à l'épaississant. Si on procède inversement, on coagule les matières épaississantes. Dans ce cas, la couleur renferme les matières épaississantes sous forme de grumeaux, et il est très difficile, sinon impossible, de rétablir l'homogénéité de la couleur.

Puis il faut ajouter la soude caustique à l'épaississant par petites portions à la fois et en remuant sans interruption pendant la durée de la préparation. Si l'on ajoute la soude caustique trop vite, on arrive, par suite de la coagulation à une couleur non homogène. Si l'épaississant se coagule, en chauffant la couleur, on arrive parfois à lui rendre son homogénéité. La présence de la glycérine empêche la coagulation des matières épaississantes par l'alcali, et facilite la préparation d'une couleur homogène.

Il est inutile de faire remarquer qu'on ne doit pas augmenter la consistance des couleurs rongeantes terminées en les additionnant d'épaississants secs ou dissous, car dans ce cas certaines couleurs, surtout les jaunes, bien qu'elles se laissent tamiser facilement, offrent l'inconvénient de remplir les creux de la gravure lors du travail.

La consistance à donner aux couleurs rongeantes est réglée, non seulement par la profondeur de la gravure, la forme des dessins, etc., mais aussi par la nature du rouge turc à ronger.

La couleur rongeante destinée à ronger un rouge obtenu avec un mélange colorant dans lequel l'alizarine pure domine, doit être plus fluide que s'il s'agit de ronger un rouge à l'anthrapurpurine; en effet, si la couleur est très épaisse, le peu de solidité de la laque d'alizarine, dans la lessive alcaline, empêche la couleur de pénétrer à l'intérieur des fibres et le rongeage est incomplet.

Au contraire, les couleurs destinées à ronger les rouges des trioxyanthraquinones doivent être plus épaisses, parce que dans ce cas la fluidité des rongeants peut nuire à la netteté des dessins par suite du coulage.

Enfin, on doit varier la consistance des rongeants selon la saison, en augmentant les proportions des matières épaississantes en été et en les réduisant en hiver.

BLANC RONGEANT

La composition la plus simple en blanc, dont on fait usage dans le rongeage, est une dissolution épaissie de soude caustique concentrée et de silicate de soude, additionnée quelquefois de glycérine et d'essence de térébenthine. Cette couleur rongeante donne un blanc assez bon sur rouge obtenu avec l'anthrapurpurine pure ou mélangée avec la flavopurpurine. Mais appliquée aux rouges renfermant de l'alizarine, elle donne des résultats moins satisfaisants. Le blanc n'est pas complètement pur et possède un ton violet-bleuâtre plus ou moins intense selon la proportion d'alizarine contenue dans le mélange des oxyanthraquinones dont on s'est servi pour produire le rouge. Pour rendre le blanc pur, il est nécessaire de le nettoyer énergiquement par un chlorage à la vapeur. On a essayé d'obtenir un blanc pur au sortir du dégommage, ce qui réduirait d'autant la suite du traitement. Dans ce but, on a introduit, dans le rongeant, des substances qui peuvent agir comme réducteurs et par suite susceptibles de transformer les corps colorés, fixés sur les surfaces rongées, en combinaisons incolores. On a appliqué la poudre de zinc, qui réduit l'alizarine, en solution alcaline à chaud, en désoxyalizarine, corps qui ne possède qu'un faible pouvoir tinctorial. Mais cette réaction ne constitue pas une amélioration suffisante. Cependant une observation a été faite, c'est que certains oxydes métalliques, introduits dans le rongeant, peuvent communiquer plus de pureté au blanc. C'est ainsi que l'oxyde

de zinc hydraté, additionné au rongeant blanc, améliore le blanc. En introduisant, dans le rongeant, l'hydrate stanneux, on obtient encore plus aisément un blanc plus pur. L'addition, au rongeant, du zincate de soude et surtout du stannite de soude permet d'obtenir, sur rouge turc bleuâtre, un blanc plus parfait.

Les trois espèces de rongeant blanc, mentionnées ci-dessus, sont usitées dans la pratique selon les cas. Celui à la soude caustique additionnée de silicate de soude est réservé aux rouges des trioxyanthraquinones. Pour les rouges bleuâtres, on doit donner la préférence aux rongeants, qui renferment des oxydes métalliques (oxyde de zinc, protoxyde d'étain).

Il existe une certaine différence dans la façon dont ces oxydes améliorent le blanc, selon les conditions du dégommage. Dans des conditions identiques de traitement (vaporisage, dégommage), les deux rongeants au stannite et au zincate de soude, ayant la même teneur en soude et silicate de soude, donnent la même pureté de blanc, si les bains de dégommage sont assez concentrés, par exemple 1° à 1°,25 B. Si au contraire le bain de dégommage est beaucoup plus faible, par exemple environ 0°,25 B., on arrive à des résultats différents. Seul le stannite de soude donne un blanc incolore, tandis que ceux au zincate de soude sont plus ou moins colorés. En examinant les dessins obtenus ainsi dans des conditions identiques, on constate que la coloration du blanc obtenu avec le rongeant au zinc est due, non seulement à la présence des produits de la décomposition de la laque d'alizarine, mais aussi à la présence des traces d'alizarates de zinc, formées au vaporisage.

Le rongeant blanc, au stannite de soude, en favorisant l'élimination des corps colorés de la fibre, permet, en général, d'appliquer des bains de dégommage plus faibles, tandis que le rongeant blanc additionné d'oxyde de zinc exige pour le nettoyage des parties rongées un dégommage plus énergique.

Un grand avantage du rongeant blanc à l'hydrate stanneux est la facilité avec laquelle on arrive au blanc plus pur. Mais, d'autre part, comme nous le verrons plus loin, l'application de ce blanc rongeant n'est pas exempte de quelques inconvénients, en particulier la préparation de la couleur elle-même, qui exige des précautions particulières.

Le blanc rongeant au zincate de soude est d'une application plus simple, mais exige un bain de dégommage plus fort.

Dans les cas où le blanc est associé au jaune, ce qui, en général, nécessite un traitement dans les bains de dégommage plus fort, le blanc au zincate de soude s'applique avec autant de succès que le rongeant au stannite de soude. Dans les autres cas, il faut donner la préférence au blanc au stannite de soude ; ce dernier convient également au rongeage des rouges aux trioxyanthraquinones, car il rend inutile le nettoyage final du blanc (savonnage, chlorage).

Nous reviendrons sur le rôle que remplissent les oxydes métalliques dans le rongeage en blanc quand nous parlerons du dégommage.

Préparation de la couleur rongeante au stannite de soude. — Celle qui est le plus généralement usitée se prépare en dissolvant le sel d'étain dans l'épaississant alcalin, additionné parfois d'une certaine quantité de glycérine, qui favorise la dissolution plus complète de l'hydrate stanneux formé par l'excès d'alcali libre. Le chlorure de plomb qui se forme dans la couleur n'a qu'une action nuisible sur le rongeage. L'hydrate stanneux est susceptible de se transformer, en présence d'alcali libre, en oxyde d'étain déshydraté (1). Sous l'influence de la chaleur, en milieu alcalin, il subit une décomposition accompagnée d'une formation de stannate alcalin, avec élimination d'étain métallique. Il en résulte que pour bien faire la couleur, on doit dissoudre le sel d'étain dans l'épaississant alcalin préalablement refroidi, en le versant, peu à peu, par petites portions à la fois et en remuant constamment la masse. Il faut avoir soin que la température de la couleur, pendant l'addition du sel d'étain, ne s'élève pas au delà de 35-40° C. On y arrive en refroidissant le vase où s'effectue l'opération par un courant d'eau froide. Si la température s'est élevée pendant la préparation, la couleur devient grise, c'est un indice d'un changement dans sa composition, et donne alors des résultats beaucoup moins satisfaisants sous le rapport de la pureté du blanc. En outre, elle a l'inconvénient de déposer le précipité d'étain dans les creux de la gravure, et sur la racle, qui ne remplit plus régulièrement sa fonction et donne des traits.

La couleur alcaline contenant l'hydrate stanneux, laissée en repos, subit à la longue la même décomposition, mais à un degré plus faible.

Il faut donc préparer la couleur selon les besoins et pour une consommation de deux ou trois jours au plus. Quant à la quantité de sel d'étain à employer, elle varie suivant la nature du rouge turc à ronger et correspond à la teneur de 40-80 gr. d'étain métallique par litre de la couleur d'impression.

Lorsque tout le sel d'étain est ajouté à l'épaississant alcalin, il est très utile d'attendre 1 h. ou 2 h. pour rendre la dissolution de l'hydrate stanneux plus complète, on remue de temps en temps la masse (2).

Cette couleur sert pour faire la couleur d'impression, par addition de silicate de soude; on remue et refroidit pendant cette opération, qui est accompagnée d'une élévation de température. Puis on y ajoute l'essence de téré-

(1) Ditte, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1896, 192, 864.

(2) Si on emploie la couleur fraîchement préparée, elle occasionne des traits de racle.

benthine, et la couleur est prête pour l'usage.

Dans certains cas, mais plus rarement, on prepare le rongeant au stannite de soude, en dissolvant, dans l'épaississant alcalin, la pâte de l'hydrate stanneux préalablement préparé, en précipitant, par la soude diluée, une dissolution faible et fraichement préparée du sel d'étain.

On sépare le précipité par filtration, lave deux fois à l'eau et laisse égoutter. Il faut avoir soin qu'il n'y ait pas d'excès d'alcali libre et que la température, pendant la précipitation, ne dépasse pas 30-25° C., parce que sans cela l'hydrate stanneux se transformerait en oxyde d'étain noir déshydraté, qui ne convient pas pour le rongeant.

Préparation du blanc rongeant au zincate de soude. — Elle n'offre pas les particularités de la précédente couleur. Elle s'effectue en versant le sulfate de zinc dans l'epaississant alcalin chauffé à 50-60° C. et additionné d'une certaine quantité de glycérine. L'hydrate de zinc, primitivement formé, se dissout dans l'alcali. Le sulfate de zinc peut être remplacé par l'oxyde de zinc. La présence de la glycérine est indispensable pour opérer la dissolution de l'oxyde de zinc dans l'alcali.

La quantité de sels de zinc à employer correspond à une teneur de 40-60 gr. d'oxyde de zinc (ZnO) pur par litre de la couleur d'impression.

Quelquefois on prépare la couleur en delayant l'oxyde de zinc (1) dans l'épaississant amené au degré convenable et additionné de glycérine. On ajoute alors la soude caustique sèche et, en remuant constamment, on la fait dissoudre. Quant tout est terminé, on refroidit la couleur et on y ajoute le silicate de soude et l'essence de térébenthine comme à l'ordinaire.

L'alcalinité du rongeant blanc se règle d'après la composition du rouge turc à ronger. La profondeur de la gravure a aussi une certaine influence. La proportion de soude caustique contenue dans le rongeant, rapportée au volume total de la couleur d'impression, se détermine, suivant le cas, à 34-39° B.

Les formules suivantes peuvent être prises comme exemples de rongeant blanc alcalin :

Blanc rongeant alcalin.

Épaississant alcalin :

3750 gr. eau de gomme 1000 gr. 1 lit.
3000 gr. dextrine 1000 gr. 1 lit.
1250 gr. eau.
25 gr. soude caustique 50° B.
1750 gr. soude caustique sèche.

Épaississant alcalin au stannite de soude :

30 lit. épaississant alcalin.
1 lit. 250 glycérine.
6500 gr. sel d'étain.

(1) L'oxyde de zinc peut être remplacé par le sulfate de zinc.

Couleur d'impression :

10 lit. épaississant alcalin au stannite de soude.
3 lit. silicate de soude 38° B.
50-75 gr. indigo en pâte 30°.
0 lit. 200 essence de térébenthine.

Blanc rongeant alcalin au zincate de soude.

Épaississant alcalin au zincate de soude :

2500 gr. eau de gomme Sénégal 1000 gr./1 lit.
2000 gr. dextrine 1000 gr. 1 lit.
2000 gr. eau.
4 lit. glycerine 28° B.
2000 gr. oxyde de zinc.
22 lit. soude caustique 50° B.

Couleur d'impression :

10 lit. épaississant alcalin au zincate de soude.
3 lit. silicate de soude 38° B.
50-75 gr. indigo en pâte 30°.
0 lit. 500 glucose 35° B.
0 lit. 200 essence de terébenthine.

ROSE RONGEANT

Pour obtenir, sur rouge turc, des effets de rose, associés aux autres couleurs, avec le procédé à la cuve décolorante, on procède ordinairement de la manière suivante. Après avoir huilé, mordancé, fixé en craie et séché le tissu, on imprime un demi-rongeant acide, puis on dégomme en craie et on teint.

Le rongeant acide enlève une certaine partie d'alumine. Après teinture, les surfaces rongées produisent un effet rose sur fond rouge. Les autres couleurs doivent être associées au rose par impression à la main. On voit que ce procédé est assez compliqué ; en outre, il offre certaines difficultés et est susceptible d'occasionner des mécomptes. L'intensité de la coloration du rose dépend non seulement de la force du rongeant, mais aussi de quelques autres conditions, comme le séchage, le temps que les pièces imprimées séjournent avant le dégommage. Aussi est-il bien difficile de regler la force du rongeant pour arriver à un rose qui soit ni trop clair, ni inégal, ou trop foncé, et contraste mal avec le fond rouge. A cause de ces imperfections, on a cherché une méthode pour obtenir le rose sur tissu déjà teint en rouge, mais ces tentatives n'ont pas réussi.

Le procédé alcalin permet de résoudre ce problème de ronger en rose à côté d'autres couleurs. Depuis 3 ou 4 ans, certains ateliers russes ont réalisé la fabrication de quelques articles avec rose rongé associé aux autres couleurs, tel que : rose-blanc, rose-blanc-noir, rose-blanc-jaune-vert-bleu-noir.

Le principe de cette fabrication est le suivant : on imprime sur le rouge, la couleur à base de soude caustique, convenablement composée, et

d'une alcalinité moindre que celle du rongeant blanc. La soude caustique provoque, au vaporisage, une décomposition partielle de la laque du rouge turc, en dissolvant la partie de la laque moins résistante aux alcalis. Après dégommage, et, s'il est nécessaire, nettoyage, on obtient, sur les surfaces comprimées, ces effets de rose qui, grâce à sa coloration plus claire et plus bleuâtre contraste bien avec le fond. Une condition essentielle pour la beauté de cet article, c'est que le rouge lui-même soit assez intense.

Il n'y a pas de difficultés particulières pour produire du rose sur rouge à l'anthrapurpurine. Mais il est d'autant plus difficile d'obtenir le rose rouge que la quantité d'alizarine qui entre dans la composition de la laque rouge est plus grande.

La difficulté consiste, en premier lieu, à produire un rose égal, parce que la couleur ne prend pas également bien sur toutes les parties. Il est d'ailleurs difficile d'enlever les alizarates peu solubles, qui restent sur les surfaces rongées et qui ternissent le rose. Il arrive même que le rose rongé peut être complètement masqué au sortir des bains de dégommage ; on le rétablit par un chlorage.

Dans ce cas, on a recours aux moyens qui permettent l'enlevage des substances colorées et, en première ligne, au stannite de soude, auquel on associe quelquefois le silicate de soude.

Pour faire la couleur rose rongeante au stannite de soude, on se sert de la pâte d'hydrate stanneux, préalablement préparée.

Les proportions des composants pour rongeant rose sont très variables et dépendent, dans une large mesure, de la composition quantitative et surtout qualitative du rouge à ronger, de la profondeur de la gravure et, en dernier lieu, de l'intensité du rose à produire. Il est donc nécessaire d'établir la composition de la couleur suivant le cas. L'exemple suivant indique la relation entre la composition qualitative du rouge et l'alcalinité du rongeant. La couleur à ronger rose sur rouge à l'anthrapurpurine pur contient environ 35 cc. de soude caustique à 50° B. par litre, tandis que le rouge fait avec 50 % anthrapurpurine et 50 % alizarine se laisse ronger en rose avec un rongeant renfermant, par litre, environ 120 cc. de soude caustique à 50° B., toute autre condition égale d'ailleurs.

La nature de l'épaississant, la consistance de la couleur ont une importance pour la régularité de l'impression et l'égalité du rose. La gomme Sénégal convient bien pour l'épaississage du rongeant rose.

La couleur ne doit pas être très épaisse, car le rongeant rose est, en général, assez visqueux ; si la couleur est épaisse, la racle se couvre facilement et ne fonctionne qu'imparfaitement.

Il faut tenir compte que la couleur rose rongeante contenant le stannite de soude s'épaissit en vieillissant. On ne la prépare que suivant les besoins.

Il faut encore signaler qu'il est essentiel, pour l'égalité du rose et la régularité du résultat, de bien sécher les pièces après l'impression et aussi également que possible sans faire de plis. Comme exemple, nous donnerons la formule d'un rose rongeant alcalin pour rouge obtenu avec 50 % alizarine Vα et 50 % alizarine SX de la Badische.

Rose rongeant alcalin.

3 lit. hydrate stanneux en pâte (correspondant à 500 gr. sel d'étain au litre).
3 lit. eau.
1 lit. 500 glycérine 28° B.
1 lit. 750 soude caustique 50° B.

Ajouter la soude caustique peu à peu, en refroidissant la couleur.

7 lit. 750 eau de gomme 1 000 gr., 1 lit.
3 lit. silicate de soude 38° B.
0 lit. 250 essence de térébenthine.

JAUNE RONGEANT

La préparation du jaune rongeant repose sur la propriété de l'oxyde de plomb de se dissoudre dans un excès d'alcali libre. Le rongeant jaune se compose, essentiellement, d'une solution épaissie de plombite alcalin, additionné de silicate de soude.

L'oxyde de plomb, fixé sur le tissu au vaporisage, est, au sortir du dégommage, passé en chrome et donne naissance au jaune.

Le rongeant jaune, malgré l'alcalinité nécessaire pour arriver à une dissolution parfaite du plombite de soude, ne peut être considéré dans beaucoup de cas comme une dissolution proprement dite. Une certaine partie du composé plombique se trouve dans la couleur, à l'état de suspension et se sépare à la longue sous forme de précipité.

Ceci s'explique par ce fait qu'il est nécessaire, pour arriver à un rongeant jaune d'une intensité suffisante, de prendre des solutions concentrées de plombite. La proportion d'oxyde de plomb, dans ces solutions, atteint 225-250 gr. par litre. Dans ces conditions, il est impossible d'obtenir une solution parfaite de plombite ayant la concentration indiquée.

En fait, l'oxyde de plomb et une certaine quantité de plombite reste en suspension, pour se dissoudre à chaud et se séparer à nouveau à froid.

A la température ordinaire, on obtient une solution parfaite de plombite en mélangeant 0 lit. 6 d'une solution de nitrate de plomb à 100 grammes $Pb(NO^3)^2$, avec 0 lit. 4 de soude caustique à 36° B. ; si, avec les mêmes proportions, on réduit de moitié le volume total de la solution, on n'a qu'une dissolution incomplète.

Le rongeant jaune contient parfois de l'oxyde de plomb déshydraté, qui provient de l'emploi, à chaud, de lessive de soude caustique concentrée.

Dans ce dernier cas, suivant la température de

la lessive alcaline pendant la dissolution de l'oxyde de plomb, on obtient plusieurs couleurs différentes, selon la quantité non dissoute de la couleur. Ceci s'explique par la formation de différentes modifications d'oxyde de plomb déshydraté, suivant les conditions de la préparation.

Ditte 1) a trouvé que l'hydrate de plomb, traité par la lessive de potasse caustique concentrée, subit une déshydratation et se transforme en hydrate de plomb plus déshydraté $3PbO.H^2O$, ou en oxyde de plomb déshydraté PbO, suivant les conditions de la concentration de l'alcali et sa température. En se basant sur ces recherches, il nous est permis de supposer que, dans la préparation du jaune, il peut se former, selon les conditions, de l'hydrate de plomb intermédiaire $3PbO.H^2O$, ainsi que de l'oxyde de plomb déshydraté.

Le rongeant jaune renfermant les composés plombiques à l'état de suspension offre parfois, selon sa teneur en oxyde de plomb et les conditions de sa préparation, l'inconvénient de remplir les creux de la gravure et d'occasionner ainsi une irrégularité dans les résultats, parce que le mordant, perdant de sa force en plomb, ne donne plus la même couleur jaune. Pour obvier à cet inconvénient, on a recours à la glycérine, qui empêche la précipitation, en milieu alcalin, des différents oxydes.

Le glucose fournit aussi un excellent moyen dont on se sert quelquefois dans la pratique. Le plus souvent, on le mélange avec la glycérine. Il est à remarquer que la couleur préparée au glucose est moins stable.

Par l'emploi de ces matières en proportions convenables, on peut arriver à une dissolution complète du plombite, même à la concentration nécessaire pour faire le rongeant jaune. Cependant, il faut tenir compte de la propriété particulière de la glycérine et surtout du glucose, d'empêcher la fixation de l'oxyde de plomb et d'enlever, pendant le lavage ou le dégommage, une quantité d'autant plus considérable de ce dernier que l'on a employé plus de glycérine ou de glucose.

Il ne faut donc prendre que la quantité nécessaire pour dissoudre l'oxyde de plomb, mais insuffisante pour produire l'inconvénient indiqué plus haut. Par exemple, dans la pratique, on fera usage de 50-80 c. c. de glycérine à 28° B. et 50-80 c. c. de glucose à 35° B.

Préparation du rongeant jaune. — Elle comprend la préparation de la solution épaissie du plombite alcalin et la préparation de la couleur d'impression par addition de silicate de soude.

La préparation du plombite alcalin se fait de plusieurs manières, selon les composés plombiques dont on fait usage. Le plus souvent, on dissout, dans la lessive caustique, préalablement épaissie et, ordinairement, additionnée de glycérine, l'oxyde de plomb hydraté. En précipitant une solution du nitrate de plomb par la soude caustique, on obtient un précipité d'hydrate de plomb mélangé avec un sous-nitrate de plomb : On sépare le précipité par décantation ou filtration. Après avoir été lavée et pressée, la pâte obtenue, renfermant encore une certaine quantité d'eau, sert à la préparation du plombite alcalin. On la conserve dans des vases bien fermés pour éviter l'action de l'acide carbonique de l'air.

On arrive au même résultat, mais d'une manière plus simple, en se servant directement de sels de plomb solubles, comme l'acétate, le nitrate. On les mélange à l'état solide ou en dissolution avec l'épaississant alcalin pur ou additionné de glycérine. Il se forme primitivement de l'hydrate de plomb, qui se dissout dans l'excès d'alcali. L'acétate de plomb est employé plus rarement que le nitrate.

On fait usage, parfois, du chlorure de plomb, qui est susceptible de se transformer, sous influence de l'alcali, en oxychlorure de plomb, soluble dans la lessive alcaline sans décomposition. Cette réaction a suggéré l'idée d'appliquer le chlorure de plomb pour produire, sur les fibres, des composés semblables à ceux qui s'obtiennent pendant l'enlevage en jaune du rouge dans la cuve décolorante. Si l'oxychlorure de plomb n'est pas décomposé par la lessive alcaline faible, il est attaqué par la lessive concentrée.

En se basant sur ce fait, il est permis de supposer que, dans le cas de la préparation du jaune au chlorure de plomb, l'oxychlorure formé est transformé, par la soude caustique, plus ou moins complètement en oxyde de plomb.

Le chlorure de plomb se prépare en précipitant une solution d'acétate de plomb par l'acide chlorhydrique.

On sépare le précipité par la filtration et on lui fait subir un bon lavage à l'eau froide.

On peut remplacer l'acétate par le nitrate de plomb, que l'on précipite par le sel ordinaire.

Ce mode de préparation du plombite alcalin, à l'aide du chlorure de plomb, n'a aucun avantage particulier.

Quel que soit le procédé employé pour préparer le plombite alcalin, destiné au rongeant jaune, les résultats obtenus sont très voisins, la teneur en plomb des rongeants étant la même et les autres conditions du rongeage étant identiques.

L'emploi pour faire les rongeants jaunes des sels de plomb solubles, comme l'acétate, le nitrate, le chlorite de plomb, permet d'obtenir une meilleure dissolution de l'oxyde de plomb que l'on précipite dans la couleur même, que si l'on a recours à l'hydrate de plomb préalablement précipité, lavé, etc.

Aussi les sels solubles ci-dessus indiqués sont-ils préférables, pour les rongeants sans glycérine ou glucose, comme ceux qui, dans la pratique, servent à obtenir des jaunes clairs.

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1894, 1310.

Pour épaissir le plombite alcalin, on met, dans la chaudière à couleurs, les pâtes plombiques (hydrate ou chlorure), additionnées ordinairement de glycérine. On remue bien la masse et on y ajoute, peu à peu, la lessive de soude caustique épaissie.

Quelquefois on procède inversement, et on ajoute, à l'épaississant alcalin, les pâtes plombiques, mélangées, peu de temps avant leur emploi, avec la glycérine. — Au lieu de la pâte plombique, on prend, suivant le cas et les besoins, une solution d'un sel de plomb, principalement le nitrate. On refroidit la couleur pendant l'addition des composés plombiques à la soude caustique, car il se produit une élévation de la température.

Lorsque les ingrédients sont réunis, on chauffe la couleur à une température modérée pendant quelques minutes, en remuant toujours la couleur. Puis on refroidit rapidement.

Le chauffage de la couleur a pour but de favoriser la dissolution d'oxyde de plomb dans la soude caustique, et sa transformation plus complète en plombite de soude. Parfois, l'élévation de température qui se produit lorsqu'on ajoute les composés plombiques à l'alcali est suffisante. Si on fait usage d'un sel de plomb sec, ordinairement le nitrate, on le verse par petites portions dans l'épaississant alcalin, chauffé à 50-55° C. Il est nécessaire de remuer énergiquement la masse et de boucher le fond de la chaudière à couleurs jusqu'à ce que les cristaux de nitrate de plomb soient attaqués par la soude caustique et dissous; on évite de dépasser une température de 60° C.

Dans quelques cas, on opère en même temps l'épaississage et la préparation du plombite. On délaye alors la pâte plombique dans la quantité nécessaire d'eau, on y ajoute ensuite la dissolution aqueuse de l'épaississant, puis on y verse peu à peu la soude caustique sèche, en remuant et refroidissant la couleur pour ne pas dépasser 60° C.

Quand on remplace la pâte plombique par du nitrate de plomb, on le fait d'abord dissoudre dans la quantité nécessaire d'eau. Comme il a été déjà dit, la préparation du plombite se fait ordinairement en présence de la glycérine pure ou additionnée de glucose. Ces corps sont indispensables si l'ont fait usage d'hydrate de plomb, préalablement précipité.

Une condition importante pour obtenir une impression régulière, c'est le chauffage de la couleur lorsque les ingrédients sont réunis.

Mais il faut éviter de soumettre les composés plombiques avec l'alcali à une température de plus de 60° C., car vers 90-100° C. la déshydratation de l'hydrate de plomb change les propriétés des parties de la couleur où se trouve le plomb non dissous. Une telle couleur bouche la gravure et occasionne des irrégularités dans l'impression. Un chauffage trop fort de la couleur en présence de glucose détermine aussi un changement de la composition de la couleur par suite de la réduction partielle d'oxyde de plomb.

La meilleure manière d'opérer consiste à chauffer peu de temps jusqu'à 50-60° C., et laisser refroidir rapidement la couleur.

Pour faire la couleur d'impression, on mêle, en refroidissant au silicate de soude, la solution épaissie du plombite. La température ne doit pas dépasser 20-21° C.

On évite généralement de chauffer le plombite alcalin en présence de silicate de soude, parce que la silice du silicate peut se réunir à l'oxyde de plomb, et alors la couleur s'épaissit et ne dure pas; il se sépare un précipité sous forme de petits grains. Ce phénomène dépend, dans une certaine mesure, de la proportion de silicate de soude contenu dans la couleur; aussi faut-il ne pas dépasser, pour corps, les quantités de 0 lit. 175 à 0 lit. 250 à 38° B. par litre du rongeant.

Le silicate de soude, en favorisant l'enlevage des produits colorés des surfaces rongées, influe en même temps sur la couleur du jaune, et lui communique un ton plus clair et plus éclatant. Le jaune obtenu avec un rongeant non additionné de silicate de soude possède un ton moins vif (1).

Comme épaississant, on fait usage de la dextrine, de la british-gum, et plus rarement du léiogomme et de la gomme Sénégal. Ce dernier épaississant donne des contours très précis, mais la couleur d'impression offre, dans ce cas, l'inconvénient de remplir les creux de la gravure.

Comme la couleur jaune rongeante, par suite de différentes causes, tend à s'épaissir et à remplir les creux de la gravure, dans quelques cas, on la chauffe légèrement. Cependant, ceci n'est pas indispensable pour la réussite, puisque la couleur convenablement préparée s'imprime à froid sans inconvénient.

Selon l'intensité du jaune à obtenir, on introduit, dans le rongeant jaune, les proportions de combinaisons plombiques correspondant à la teneur de 120-220 gr. d'oxyde de plomb (PbO) par litre de la couleur d'impression.

En augmentant successivement la proportion d'oxyde de plomb dans la couleur, le jaune devient plus orangé. Sur les surfaces imprimées avec le rongeant jaune, il semble se former, au vaporisage, des alizarates plombiques peu solubles, qui restent sur les fibres. C'est pourquoi les dessins rongés en jaune ont, à la suite du dégommage, une coloration plus ou moins intense, suivant la concentration des bains de dégommage, et en tous cas plus forts que les dessins blancs rongés dans des conditions identiques.

Il est facile de contrôler ces observations, en examinant des échantillons de rouge turc im-

(1) En appliquant un rongeant jaune contenant du silicate de soude, le plomb fixé lors du vaporisage et du passage en acide sulfurique se transforme, après le dégommage, plus facilement en jaune, que si la couleur est exempte de silicate de soude

primés avec le jaune côte à côte avec le blanc, à la soude caustique et silicate de soude, puis vaporisés et dégommés, sans lavage préalable, dans des bains de différentes concentrations.

En opérant avec les bains de dégommage d'une concentration constante et en faisant varier les proportions du plombite dans la couleur, on obtient, au sortir du dégommage, des dessins d'autant plus colorés avec les alizarates retenus sur les fibres, que la quantité d'oxyde de plomb dans la couleur est plus considérable. C'est pour ce motif qu'il n'y a pas avantage, pour rendre la teinte du jaune plus orangée, à employer des quantités de composés plombiques surpassant la limite indiquée plus haut.

Quant à l'alcalinité du rongeant jaune, elle varie suivant la composition du rouge turc à ronger et suivant la proportion des composés plombiques qu'on a introduits dans le rongeant. La quantité d'alcali correspond à la teneur de 350-425 gr. de soude caustique par litre de la couleur d'impression.

Les formules suivantes peuvent être prises comme exemples de préparation des jaunes rongeants alcalins.

Jaune rongeant alcalin à l'hydrate de plomb.

2 lit. 750 dextrine 1000 gr./1 lit.
1 lit. 750 eau.
13 lit. 500 soude caustique 50° B.
11 000 gr. précipité d'hydrate de plomb.
2 lit. 250 glycérine 28° B.
5 lit. silicate de soude 38° B.
0 lit. 250 essence de térébenthine.

Précipité d'hydrate de plomb.

10 000 gr. nitrate de plomb.
15 000 gr. eau.
4 500 gr. soude caustique 36° B.

Laver le précipité, laisser égoutter et presser jusqu'à ce que le poids du précipité soit égal à 11 500 gr.

Dans les formules suivantes, l'hydrate de plomb est remplacé par le nitrate et le chlorure de plomb.

Jaune rongeant alcalin au nitrate de plomb.

2 lit. 250 dextrine 1000 gr./1 lit.
1 lit. 750 eau.
15 lit. soude caustique 50° B.
2 lit. glycérine.
9 250 gr. nitrate de plomb.
5 lit. silicate de soude 38° B.
0 lit. 400 essence de térébenthine.

Jaune rongeant alcalin au chlorure de plomb.

4 lit. dextrine 1000 gr./1 lit.
2 lit. eau.
15 lit. soude caustique 50° B.
8 500 gr. précipité de chlorure de plomb.
2 lit. glycérine.
5 lit. silicate de soude 38° B.
0 lit. 250 essence de térébenthine.

Précipité de chlorite de plomb.

10 000 gr. nitrate de plomb.
15 000 gr. eau.
37 500 gr. sel-ordinaire 10° B.

Laver le précipité, laisser égoutter et presser jusqu'à ce qu'il pèse 9 000 gr.

Jaune rongeant alcalin clair au nitrate de plomb.

2 750 gr. nitrate de plomb.
1 lit. 5 eau.
1 lit. 5 dextrine 1000 gr./1 lit.
8 lit. soude caustique 50° B.
3 lit. silicate de soude 38° B.
0 lit. 200 essence de térébenthine.

(*A suivre.*)

136

DES MORDANTS DANS LA TEINTURE ET L'IMPRESSION

Par M. Ch. GROS-RENAUD.

MORDANTS ALCALINS

Les mordants dits *alcalins* ayant entre eux une grande analogie dans leur préparation, leurs propriétés, leurs modes d'emploi, j'ai cru devoir les réunir dans un chapitre d'ensemble, ce qui facilitera les recherches.

Ces mordants comprennent le stannate de soude, les aluminates de soude ou de potasse; les mordants de fer et de chrome alcalins, qu'il ne faut pas confondre avec les ferrates ou chromates alcalins. On peut ajouter encore, à ces mordants alcalins, le plombate de chaux connu depuis longtemps et le zincate de soude utilisé, dans ces dernières années, pour fixer certaines couleurs nouvelles.

STANNATE DE SOUDE

La découverte des composés stanniques où l'oxyde stannique joue le rôle d'acide, faite à la fin du siècle dernier, est due au célèbre manufacturier du Logelbach, Haussmann, auquel on doit encore d'autres découvertes importantes comme l'aluminate de soude.

Le composé, d'abord appelé par Haussmann *étain potassié*, n'est autre chose que le stannate

de potasse. Le remplacement de la potasse par la soude dans ce sel a été effectué par Steiner, teinturier en rouge andrinople à Accrington.

Le stannate de soude est un des mordants qui eut, un moment, une vogue extraordinaire pour mordancer les tissus de coton, de laine, de laine et coton (chaîne-coton), soie, etc., et pour l'avivage des rouges Andrinoples. La teinture employait aussi ce composé.

Le stannate de soude se rencontre dans le commerce sous différentes formes, liquide ou solide, et dans un état de pureté très variable, surtout depuis que l'expérience a démontré que la présence d'une certaine quantité d'arsénite procure quelques avantages. Cela provient sans doute de ce que la pièce imprégnée d'*arsénio-stannate de soude*, lorsqu'elle passe dans le bain d'acide sulfurique faible, se couvre non seulement d'oxyde stannique pur, mais d'arsénite basique stannique, lequel, étant bien plus insoluble, se combine plus facilement avec la fibre textile; d'un autre côté, c'est également un fait incontestable que les sels basiques insolubles sont de meilleurs mordants que les oxydes purs. Cependant, la proportion d'acide arsénieux ne doit pas dépasser une certaine limite, sans quoi on serait exposé à de sérieux mécomptes. De là aussi la nécessité de soumettre les stannates à une analyse au moins sommaire.

En Angleterre, les arsénio-stannates étaient employés d'une façon courante, mais en France, on préférait le stannate de soude, tel que le livre le commerce, lequel ne présente aucun caractère de pureté, comme on va le voir.

Les impuretés que l'on rencontre dans le produit commercial ne résident pas seulement dans l'addition d'une certaine quantité d'arsénite de soude, 15 à 20 %, addition considérée, du reste, comme très favorable, mais on y rencontre des corps absolument inutiles, sinon nuisibles, qui élèvent la densité aréométrique par rapport au produit actif, c'est-à-dire l'oxyde stannique qui doit se combiner au tissu.

Voici les compositions de quelques stannates de commerce, faites par M. Scheurer-Kestner.

Stannate.... Nos	1	2.	3.	4.
Étain.....	26,62	41,81	23,63	50,09
Oxygène.....	7,10	11,80	6,32	13,21
Soude.....	14,25	22,62	12,29	24,90
Hydrate de soude.	2,10	4,90	0,26	2,63
Chlorure de soude.	40,60	15,32	51,30	2,70
Sulfate de soude.	6,51	3,40	6,07	5,18
	100,00	97,75	99,87	99,71

D'après ces résultats, on peut voir que l'étain, le principe actif du produit, varie de 23 à 50 %. Il n'est donc pas inutile de bien surveiller l'achat de ces produits commerciaux et surtout de les soumettre au contrôle de l'analyse, laquelle, dans cette circonstance, ne présente pas de bien grandes difficultés, puisqu'on peut facilement doser l'étain par l'expéditive méthode volumétrique.

Préparation et application du stannate de soude.

La préparation industrielle du stannate de soude a été indiquée dans cette *Revue*, t. 1, p. 191; cependant, je tiens à signaler une manière assez originale et peu connue pour préparer ce composé, indiquée, en 1854, par Ed. Haeffely, de Mulhouse. On fait digérer, dans un vase métallique, 40 k. de litharge; on peut aussi prendre 27 k. minium, dans 22 k. 5 de lessive de soude à 22 % de soude caustique sèche; quand la solution est terminée, on ajoute 8 k. grenaille d'étain; le plomb se sépare aussitôt sous forme d'éponge; quand l'étain est complètement dissous, on laisse déposer le plomb et on décante; le résidu est soumis à un lavage et les eaux qui en proviennent sont employées pour une nouvelle opération.

Le plomb est transformé de nouveau en litharge et peut ainsi servir indéfiniment. Dans ces conditions, on obtient un stannate de soude tout à fait pur, si toutefois la soude employée n'est pas souillée de substances étrangères.

Dans les ateliers d'impression, pour avoir un stannate de soude d'une composition régulière, on peut employer le procédé suivant, qui ne nécessite aucune organisation spéciale.

On dissout, dans un vase en grès :

9 k. bichlorure d'étain sec, dans
25 lit. d'eau chaude; après solution
complète, on ajoute peu à peu
15 lit. soude caustique à 36° B.

Tout doit être dissous; le liquide marque ensuite 28° B. et, dans cet état, ce stannate se conserve très bien. Cependant il est inutile de préparer une grande quantité d'avance, car l'acide carbonique de l'air le décompose peu à peu comme toutes les dissolutions analogues.

Pour les divers usages, ce stannate à 28° B. est dilué au degré voulu et exigé pour les articles divers fabriqués.

Une fois le degré du stannate établi, il varie de 6 à 18° B.; on met le stannate dans des cuves à 1 ou 3 roulettes, suivant le tissu ou d'après la vitesse de la marche du tissu, et on foulard les pièces, en ayant bien soin de maintenir la même pression sur les leviers. On passe rarement les mêmes pièces deux fois dans le stannate, à moins toutefois que les pièces ne soient très épaisses, telles que velours, coton, moleskine, laine, etc. Dans le châssis, on maintient le bain toujours à la même hauteur avec stannate au degré primitif. On laisse généralement chaque pièce couchée jusqu'à ce que la troisième ou la quatrième pièce, cela dépend de la longueur des pièces, ait passé au foulard.

Quelques praticiens laissent les pièces couchées 2 à 3 heures, et, après ce temps, lavent: sans doute, il reste encore sur le tissu de l'étain après un tel traitement, mais les 3/4 s'en vont au lavage, d'où nécessité de prendre un stannate plus fort, et alors l'étain se fixe très inégalement

sur le tissu. Ce système est très mauvais et il vaut infiniment mieux, après le passage de la troisième ou quatrième pièce, entrer les pièces une à une, ou à la cuve continue à roulettes, en ac. sulfurique depuis 1 à 6° B., en ayant soin, dans les deux cas, de maintenir le bain à la même acidité, non pas à l'aréomètre, car j'ai pu constater qu'un bain de ce genre donnant 1°,5 acidimétrique marquait, à l'aréomètre, jusqu'à 10° B. après 30 pièces de 100 mètres. On ajoute donc, après chaque pièce, une certaine quantité d'acide sulfurique à 66° B., étendu de 10 fois son volume d'eau. Ainsi, pour mordancer 60 pièces de 100 mètres Alsace, dans de bonnes conditions il faut 60 k. de stannate de soude sec et 35 k. ac. sulfurique à 66° B. pour doubles et triples bleu vapeur.

Si on a affaire à des tissus de coton, après le passage en acide, on lave convenablement afin qu'il n'y reste plus traces d'acide et on sèche pour imprimer les couleurs vapeurs, telles que bleu, puce. Mais quand il s'agit du mordançage des laines, chaîne-coton, l'oxyde stannique déposé sur ces tissus n'est pas dans les conditions les plus favorables pour donner le maximum de richesse aux couleurs, surtout pour les bleus aux prussiates. On n'a pu encore déterminer dans quel état moléculaire se trouve l'oxyde stannique sur ces tissus d'origine animale; toujours est-il que l'expérience a prouvé qu'un passage au chlore, après le passage en acide sulfurique, modifie l'oxyde stannique sur ces tissus d'une façon remarquable, et les bleus acquièrent, par ce passage, une vivacité extraordinaire.

Voici comment il convient de donner ce passage pour les tissus laine et chaîne-coton (laine et coton).

On dispose une cuve à roulettes de 1 m. 50 de longueur, contenant 800 à 1000 lit. d'eau froide, on ajoute :

18 lit. ac. sulfurique à 5° B., puis on y verse peu à peu, en remuant constamment
25 lit. hypochlorite de chaux ou chlorure de chaux à 8° B.

Quand tout est bien mélangé, on entre les pièces bien exprimées au foulard, et on marche, avec une vitesse de 12 pièces de 90 mètres à l'heure, puis, après chaque 4 pièces, on ajoute, avec précaution, 1 lit. chlorure de chaux à 8° B. et 3/4 lit. acide sulfurique à 5° B.

A la sortie du chlore, les pièces passent dans une deuxième cuve à roulettes contenant 6 à 700 lit. d'eau froide pour rincer; on lave ensuite à la rivière ou à la clapoteuse; on passe à l'hydro-extracteur ou au foulard et on sèche, de préférence à l'étente à air, après avoir eu la précaution de bleuir préalablement à l'intensité voulue ces pièces passées au chlore. Puis on imprime les couleurs, surtout les bleus au prussiate.

Avivage des rouges alizarine. — Il se fait soit en cuves à roulettes continues, soit dans le système en cuve à boyaux, et emploie une quantité assez considérable de stannate de soude.

Il y a des praticiens qui préfèrent le sel d'étain, d'autres prennent du bichlorure d'étain. Tout cela dépend des habitudes, des conditions dans lesquelles on est souvent obligé d'opérer, du matériel dont on dispose, ainsi que des eaux qui servent à l'avivage; quoi qu'il en soit, voici la façon d'opérer dans la cuve à roulettes à la continue :

2000 lit. eau qu'on chauffe au bouillon;
8 k. savon que l'on dissout, préalablement (savon d'olive, de palme ou de Marseille);
1 k. stannate de soude sec, dissous préalablement dans l'eau chaude.

On entretient la cuve, dans le courant de 28 pièces de 300 mètres, avec :

2 k. savon;
125 gr. stannate de soude sec;

et, pour 28 autres pièces de 300 mètres, on ajoute à nouveau :

10 k. savon que l'on dissout;
650 gr. stannate de soude sec.

On maintient le niveau du bain qui est constamment au bouillon et on marche à la vitesse de 12 pièces à l'heure. On vide la cuve après 50 à 60 pièces, suivant la corvée. On lave et ensuite on sèche comme les rouges, de préférence à l'étendage à air.

Le stannate de soude se mêle, avec avantage, aux huiles pour rouge, ou les sulforicinates ou sulfoléates : ainsi on en peut employer pour foularder en huile :

100 lit. eau chaude, y dissoudre
1 k. stannate de soude sec, puis y incorporer peu à peu
6 k. huile pour rouge, soit sulforicinates ou sulfoléates de soude ou d'ammoniaque suivant la préférence du consommateur.

On y passe les pièces, soit avant l'impression des couleurs, soit après la teinture des mordants. Dans le premier cas, certains praticiens passent en ac. sulfurique à 1 ou 2° B., lavent et sèchent. L'expérience a démontré que cette opération n'est pas indispensable et qu'on peut imprimer impunément des couleurs sur des pièces passées en mordants gras.

Bleu de France. — Ce bleu, bleu Raymond ou autres bleus aux prussiates, pour acquérir toute leur vivacité et le ton si recherché de ce beau reflet légèrement violacé, exigent une certaine dose d'étain qu'on demande généralement au stannate de soude. C'est même là un des principaux emplois de ce composé stannique; on arrive à un bon résultat de la façon suivante :

il est inutile de blanchir à fond le tissu, on le débouillit bien en acide sulfurique afin d'enlever tout le parement ; la soude ne peut convenir dans cette circonstance.

Pour 2 pièces de 100 à 110 mètres, on monte un jigger avec

75 lit. eau froide;
10 lit. stannate de soude ; on donne 3 ou 4 tours suivant la nuance.

Après, sans laver, on passe les 2 pièces en bain de :

100 lit. eau à 40° C. contenant
6 lit. nitrate de fer à 25° B. (1); on donne également 3 à 4 tours, puis passe
75 lit. eau froide;
10 lit. soude caustique à 20° B.

On donne 3 à 4 tours, puis au bout de quelque temps, on rince et on lave aux jiggers convenablement. La nuance doit être chamois moyen, bien unie, sans stries.

Ensuite on passe les 2 pièces dans le bain suivant :

100 lit. eau chauffée à 40-50° C. renfermant
2 k. prussiate jaune de potasse et
2 k. ac. nitrique à 36° B.

On donne également 3 à 4 tours.

On peut remplacer l'ac. nitrique par 750 gr. ac. sulfurique à 66° B. Pour faire trois teintes différentes, on prend les quantités de produits suivantes :

	Nuance pâle.	*Nuance moyenne.*	*Nuance foncée.*
Prussiate de potasse.	750	1250	2000 gr.
Acide sulfurique.....	750	750	750 —

Ou pour le foncé 2 k. ac. nitrique; avec cet acide, le bleu est bien plus beau.

Pour donner à ces bleus toute leur vivacité, on les vire dans les bains suivants :

Pour 100 mètres.	*Bleu pâle.*	*Bleu moyen.*	*Bleu foncé.*
Sulfate ferreux.....	50	100	100 gr.
Alun.....	50	100	100 —
Acide tartrique.....	50	100	100 —
Sulfate de cuivre....	25	50	50 —
Campêche à 20° B....	250	300	500 —
Noix de galle à 6° B..	75	100	125 —
Eau.....	50	50	50 lit.

On entre à froid, on monte peu à peu à 35-40° C. ; si besoin est, on donne 3 à 4 tours doubles ; on lève, rince convenablement, et met sécher à l'étente à air. Ce dernier virage fonce fortement le bleu sans lui enlever sa vivacité. Suivant les circonstances, ce procédé subit des modifications, mais tel quel, il donne des résultats très satisfaisants et très réguliers.

(1) *Nitrate de fer à 25° B* — 3600 gr. eau. 3360 gr. ac. nitrique à 36° B. 7000 gr. sulfate ferreux poudre ; après réaction, saturer avec 500 gr. chaux vive délitée : doit donner 11 lit. de liquide.

Ponceau et Indophénol sur laine réduits à l'étain. — Cet article sur laine très intéressant, qui eut une très grande vogue, se place à la suite du précédent. La laine est teinte uniformément, soit en ponceau ou toute autre couleur azoïque ayant un peu d'éclat.

On imprime, sur ce fond, un mélange composé de violet solide d'indophénol et d'un agent *réducteur alcalin*, puis on vaporise. La couleur azoïque se réduit, tandis que le bleu passe à l'état de leucodérivé qui pénètre intimement la fibre ; une oxydation ultérieure à l'air régénère le bleu qui est très solidement fixé et apparaît sur le fond ponceau ou orangé, imitant à merveille l'article Schlieper et Baum à l'alizarine et à l'indigo.

M. H. Kœchlin indique, pour cet article imitation, la couleur suivante :

4 k. indophénol en poudre fine,
10 lit. oxyde stanneux en pâte,
14 lit. solution de dextrine à 2 k. 5/100,
4 lit. eau,
4 k. cristaux de soude.
10 lit. *violet solide B. S.*,
5 lit. glycérine.

On chauffe pendant 1/2 heure à 60° C. jusqu'à complète réduction, indiquée par la couleur jaunâtre du mélange. On imprime, on vaporise, puis étend le tissu dans la chambre d'oxydation pour développer le bleu.

Stannate ou stannite de chaux. — Ce composé est souvent employé au montage des cuves d'indigo pour produire des bleus pâles éclatants. Persoz, comme nous l'avons vu, avait autrefois conseillé les cuves à l'étain métallique ; on y a substitué le sel d'étain. Voici la manière d'opérer :

Dans une cuve renfermant :

1500 lit. d'eau, on met environ
30 k. chaux éteinte au préalable, puis on ajoute
10 k. indigo bonne qualité broyé à l'eau : pallier la cuve cinq ou six fois dans la journée pour faciliter la réduction de l'indigo, le lendemain on ajoute 20 k. sel d'étain pur.

Il faut avoir soin de bien pallier la cuve cinq ou six fois dans la journée. On laisse reposer, enlève la fleur ; la cuve est prête à teindre. On la conduit comme les cuves à la couperose.

On ajoute, suivant les besoins, de la chaux délitée ou du sel d'étain.

Les bleus que donne cette cuve sont plus purs que ceux obtenus avec la cuve à la couperose. On les termine par un avivage dans un léger bain d'ac. sulfurique à 1° B. au plus, qui enlève le stannate de chaux blanc qui pourrait rester sur la surface de la pièce ; puis on lave.

Cette cuve présente l'avantage de teindre le lin et le coton ; en la chauffant à 50° C., elle peut également servir pour la teinture des laines et des tissus mélangés.

Dans les indienneries, pour faire ce qu'on appelle des bleus indigo solides, on emploie, pour faire la pâte d'indigo décolorée, le stannate ou stannite de soude : on délaye peu à peu

8 k. indigo Bengale en poudre dans
23 lit. soude caustique à 30° B., on y ajoute à froid encore
8 k. sel d'étain.

On chauffe ensuite doucement à 50° C. et maintient toute la masse à cette température pendant 1 h. 1/2 à 2 heures. Il faut que le tout soit orangé foncé. D'un autre côté, on met dans une cuve, renfermant 200 lit. eau, 16 lit. jus de citron à 28° B. ; on y fait couler la masse orangé d'indigo réduit, ou remue le tout et ajoute encore 16 lit. jus de citron.

La liqueur doit être acide. On laisse reposer 2 jours, on décante, filtre et laisse égoutter à 40 lit. de précipité.

Pour produire un bleu foncé, on prend :

1500 gr. amidon blanc délayé dans
2 lit. jus de citron, puis ajoute
14 lit. pâte indigo réduite ci-dessus, cuire, puis, à 50° C., ajouter
2 k. 5 sulfate ferreux ; tamiser à 30° C.

Après impression, on passe en chaux, puis en chrome, et on termine par un léger passage en ac. sulfurique.

ALUMINATE DE SOUDE

Déjà connu à la fin du siècle dernier, il dût au célèbre manufacturier Haussmann en 1792, son application comme mordant pour la teinture.

C'est le mordant d'alumine qui se fixe et qui se combine le plus facilement et le plus complètement à la fibre du coton.

Son emploi, qui n'est pas aussi général qu'il devrait l'être, nécessite quelques précautions, et il faut bien se rendre compte des conditions de sa fixation, conditions qui sont souvent ou négligées ou ignorées, d'où des déboires.

Il y a beaucoup de manières de préparer l'aluminate de soude. Le procédé le plus simple consiste à dissoudre la gelée d'alumine dans la soude caustique : il suffit de mettre

25 k. gelée d'alumine à 25 % d'hydrate d'alumine sec, en présence de
8 lit. ou 10 k. 750 soude caustique à 36° B.

Pour faciliter la dissolution, on chauffe à 30 ou 40° C. Si l'alumine en gelée est faite dans de bonnes conditions, tout doit se dissoudre. Au besoin, on sature par une addition d'ac. chlorhydrique jusqu'à formation du précipité.

Comme on trouve dans le commerce diverses sortes de gelées d'alumine, il faut s'assurer de leur solubilité dans la soude. Nous avons déjà fait remarquer, dans la préparation de l'acétate d'alumine, que, suivant la préparation de la gelée d'alumine, celle-ci peut devenir insoluble dans les acides et les alcalis.

Pour foularder les pièces avec l'aluminate précédent, on le met à 6 ou à 8° B.

On peut aussi préparer l'aluminate de soude comme suit :

On fait dissoudre dans :

100 lit. eau bouillante.
28 k. sulfate d'alumine d'une teneur connue et aussi neutre que possible, on ajoute à la dissolution :
40 k. soude caustique à 36° B.

Après l'addition de la soude, le liquide doit marquer 16° B. Dans cette préparation, on peut employer du sulfate d'alumine légèrement ferrugineux, car l'oxyde de fer se dépose complètement avec d'autres impuretés. Mais il faut bien examiner la soude caustique liquide, qui renferme quelquefois beaucoup d'impuretés.

Une lessive de soude *neutralisée* avec de l'acide chlorhydrique ne doit ni donner de précipité, ni prendre l'aspect *gélatineux*.

Pour préparer l'aluminate de soude, on peut prendre de l'alun. On opère alors de la manière suivante :

Dans 300 lit. eau bouillante on fait dissoudre
120 k. alun potassique ou ammoniacal.

On précipite l'alumine de l'alun par :

128 k. cristaux de soude, et le précipité formé est dissous dans
78 k. soude caustique à 36° B. On a en tout :

600 lit. aluminate de soude qui marque 18° B., contenant
200 gr. alun par litre.

La quantité de soude varie un peu suivant qu'on emploie l'alun potassique, l'alun ammoniacal, ou le sulfate d'alumine.

Il faut ordinairement pour :

100 k. alun potassique	102 lit. ou 139 k. soude à 36° B.	
100 k. alun ammoniacal	134 lit. ou 174 k.	—
100 k. sulfate d'alumine	142 lit. ou 189 k.	—

Ces quantités de soude dépendent aussi de la pureté de celle-ci.

Une fois fixé sur la force du mordant à employer, on peut prendre, pour foularder, n'importe quel aluminate. On ne peut rien dire d'avance, tout dépend du poids qui se trouve sur les leviers des rouleaux du foulard, mais généralement l'aluminate employé varie de 150 à 200 gr. d'alun par litre.

Pendant le séchage des pièces, foulardées soit en hot-flue, soit dans des chambres chaudes quelconques, il faut veiller à ne pas dépasser une certaine température, car en chauffant très fort il arrive que les pièces jaunissent par places. Tous ces endroits, ainsi rendus colorés par la chaleur, sont souvent affaiblis et se déchirent facilement. Une autre particularité à signaler consiste dans ce fait que si l'on prend sur une pièce foulardée et séchée un échantillon en déchirant la pièce, il arrive, si

l'on rencontre le plus léger obstacle, que la déchirure change brusquement de direction. Cette particularité ne se remarque avec aucun autre mordant.

Quand il s'agit d'employer l'aluminate de soude pour l'impression, on prend ordinairement de l'aluminate pur, c'est-à-dire celui fait en dissolvant la gelée d'alumine dans la soude.

Les pièces, foulardées en aluminate, sont ordinairement séchées; puis, pour fixer l'alumine sur le tissu, on passe en sel ammoniac, à raison de 62 à 75 gr. par litre d'eau.

Le point essentiel, pour la réussite de l'emploi de l'aluminate de soude, tient à la composition constante de la cuve de dégommage. Pour arriver à un bon résultat, il faut opérer dans les conditions suivantes. Dans une cuve à roulettes contenant ordinairement :

1000 à 1200 lit. eau, on met
80 k. de sel ammoniac ordinaire.

On passe les pièces, et on entretient, pour chaque pièce, avec 25 gr. sel ammoniac. Malgré cet entretien, la cuve devient alcaline par suite de l'acide (carbonate ou autre) apporté par les pièces ; aussi, au bout de 10 à 12 pièces, pour mettre la cuve en état, il faut ajouter 5 à 6 lit. ac. chlorhydrique à 21° B. et, après 150 pièces, il faut vider la cuve.

Avec ces précautions, on est certain d'un bon résultat. Il est nécessaire de vider après 150 pièces, parce que le bain de la cuve devient trop concentré; il marque jusqu'à 8 à 10° B. et, dans ces conditions, l'alumine se fixe plus difficilement et produit alors du *brinchage*.

L'aluminate de soude, employé de préférence au sel de potasse plus cher, présente de grands avantages sur les autres sels d'alumine pour les fonds unis, parce que, immédiatement après le foulardage et le séchage, on peut dégommer et teindre; on pourrait même à la rigueur se dispenser de sécher après foulardage, en prenant l'aluminate de 3 ou 4 degrés plus fort.

Enfin, il est établi que le mordant, déposé sur le tissu par un aluminate, tient plus facilement et plus vite que l'alumine provenant de l'acétate ou d'un autre sel.

L'avantage reste encore à l'aluminate quand il s'agit de mordancer de gros tissus: ceux-ci se mouillent, et par conséquent s'imprègnent plus facilement dans l'aluminate de soude que dans tout autre mordant d'alumine.

Pour les écheveaux, les aluminates présentent quelques difficultés, surtout quand on est forcé d'exprimer à la main ; dans ce cas, il faut tout à fait renoncer à ce genre de mordançage, mais l'avantage reparaît avec les machines à tordre les écheveaux.

L'aluminate de soude se conserve indéfiniment, même à l'air; néanmoins il est à conseiller de ne faire cette préparation qu'au moment de s'en servir, parce qu'il peut arriver, en hiver surtout, qu'il se forme des cristaux de sulfate de soude dans le fond des cuves ; ce dépôt nécessite un chauffage pour tout dissoudre afin de remettre le liquide au même degré. En tous les cas, il ne se dépose jamais de l'alumine, comme cela se produit avec des acétates mal préparés, mal combinés ou mal composés, et la force du mordant, en alumine, ne change pas.

L'aluminate de soude sert non seulement comme mordant au foulardage, mais peut encore servir très avantageusement en impression. Persoz, dans son remarquable ouvrage sur l'impression des tissus, indique déjà ce mordant pour l'impression et dit (t. III, p. 282):

« On emploie surtout pour des dessins délicats les mordants à l'aluminate qui ont l'avantage de se saturer plus promptement de garance, comme il a été vérifié par J.-M. Haussmann dont nous rapportons les propres paroles :

« L'alumine, fixée en abondance sur une étoffe « de coton ou de laine au moyen d'une dissolu- « tion alcaline des plus concentrées, attire très « facilement les parties colorantes de la garance. « Il n'en est pas de même en transmettant cette « terre au moyen d'une dissolution acétique d'a- « lumine des plus concentrées, il est absolument « impossible d'achever le garançage en une seule « fois, quand même on prodiguerait la garance « jusqu'à en prendre infiniment plus qu'il n'en « faut pour obtenir un résultat satisfaisant en « teignant deux fois. »

Et plus loin on lit : « Du reste, les fabricants qui ont fait usage de ce procédé (à l'aluminate de soude) savent parfaitement qu'ils obtiennent de la même gravure avec l'aluminate des teintes plus foncées qu'avec l'acétate d'alumine, etc. » Malgré tous ces avantages, l'aluminate a été peu utilisé. Pour ma part, je n'ai eu qu'à me louer de ce mordant; comme toute autre fabrication, il demande pour réussir à être étudié et travaillé dans de bonnes conditions.

Rouge alizarine à l'aluminate de soude. — Voici un procédé pour faire des rouges unis à l'aluminate de soude et suivi d'un avivage au stannate, indiqué par M. Fourneaux père.

Les pièces, bien blanchies, sont foulardées à l'aluminate suivant :

23 k. sulfate d'alumine
48 lit. eau chaude ; après solution complète, ajouter peu à peu :
64 lit. soude caustique à 22° B.

On laisse déposer et on prend le clair auquel on ajoute peu à peu :

14 k. sulforicinate de soude à 80 % que l'on dissout dans
72 lit. eau et on met le tout à
6200 lit. bain mordant.

Ce mordant est employé à la coupe de 5/1 ou 4/1 ou 3/1 coupé avec de l'eau, suivant la nature du tissu ou suivant l'intensité du rouge; on foularde les pièces sur tambour-rames ou à la

hot-flue. On les passe deux fois pour qu'elles soient bien pénétrées.

Les pièces, bien séchées, sont ensuite suspendues un ou deux jours, puis dégommées en sel ammoniac, comme cela a été indiqué précédemment.

Puis on procède à la teinture. Pour 100 m. tissu calicot 19/20 fils et 90 c. m., on prend :

750 gr. alizarine à 20 % suivant nuance.
750 gr. huile pour rouge.

On teint jusqu'à 65 à 70° C., en 1 h. 1/2.

On sort, lave bien et sèche, puis passe les pièces en bain de

150 lit. eau.
3 k. 250 huile tournante
1 k. 500 cristaux de soude, puis
8 à 1000 gr. stannate de soude sec dissout préalablement dans l'eau.

On sèche et vaporise 1 h. 1/2. Les pièces, refroidies, sont lavées et passées en cuve en boyaux avec, pour 5 pièces de 100 m.

800 lit. eau à 65° B.
1 k. 500 savon blanc
1300 gr. stannate de soude.

On lave et sèche.

Le plus grand écueil que l'on rencontre est, comme je l'ai déjà dit, dans le séchage et surtout dans le dégommage en sel ammoniac, quand la cuve devient alcaline.

On peut apprécier, par ce qui suit, l'importance de ce mordant alcalin. On sait qu'autrefois, pour fabriquer du rouge turc il fallait de 6 semaines à 2 mois par suite des opérations multiples. Cette fabrication si longue fut réduite à 5 *ou* 6 *jours* par suite de l'emploi que j'ai fait de l'aluminate de soude dans la maison Cordier, à Déville, près Rouen. Cette innovation fut très remarquée à l'exposition de 1867.

On estime que le rapport de l'aluminate de soude à l'acétate d'alumine est de 7 à 10 pour la même quantité d'alun.

Rouge aluminate réserve sous noir aniline. — Par suite de sa réaction alcaline, l'aluminate de soude réserve très facilement le noir d'aniline; ainsi M. Camille Kœchlin a tiré profit de cette propriété pour créer le genre rouge réserve sous noir aniline.

On imprime de l'aluminate de soude à 10 ou 12° B. épaissi à l'amidon grillé foncé ou dextrine, puis par-dessus du noir d'aniline : on oxyde celui-ci, on dégomme en sel ammoniac ou en sulfate d'ammoniaque; on lave et teint en garancine, fleur de garancine ou alizarine, puis on donne un savonnage pour finir.

Pour ajouter, au rouge, de l'orangé, on imprime, avec le rouge, l'orangé de chrome suivant :

1 lit. sous acétate de plomb à 68° C. épaissi à chaud avec
200 gr. dextrine blonde.

Après l'impression de l'orangé et du rouge aluminate, on imprime le noir par-dessus, oxyde et passe, pour fixer l'orangé, en cuve de sulfate de soude à 20° B. contenant 50 gr. de sulfate d'ammoniaque par litre.

On lave, teint en bichromate, puis nettoie et teint en alizarine; on reprend en bichromate, savonne et vire en chromate de chaux comme à l'ordinaire, en montant la cuve à roulettes contenant 1000 lit. d'eau en ébullition avec

1 k. 500 bichromate de soude
4 lit. 500 lait de chaux à raison de
250 gr. par lit. d'eau.

On marche avec une vitesse de 10 à 12 pièces à l'heure ; — pour cela, il faut se guider sur le développement de l'orangé ; — la pièce, à la sortie de la cuve, doit tomber à la rivière ou passer dans une cuve à roulettes pleine d'eau froide qui se renouvelle constamment.

On termine par un léger savonnage pour ramener principalement le rouge.

Quand on veut réserver du blanc sous le noir d'aniline, avec le rouge et l'orangé on imprime la réserve suivante qui donne un très beau blanc :

15 k. arsénite de soude à 48° B.
5 lit. eau, épaissir le tout avec
10 k. amidon grillé foncé bien soluble à froid; on ajoute ensuite
3 k. soude caustique à 36° B.

Au sujet de la constitution de l'aluminate de soude, M. M. Prudhomme émet la judicieuse réflexion suivante et qui trouve sa place ici pour faire comprendre des points qui étaient restés obscurs pendant longtemps. Ainsi, en versant une dissolution d'alun dans de la soude caustique, en quantité suffisante pour redissoudre le précipité, on observe la formation d'un aluminate soluble de composition : $Al^2(OH)^3(ONa)^3$; cette formule doublée peut s'écrire : $2AlO^3,3Na^2O + 3H^2O$. Or l'aluminate de soude industriel, obtenu par la calcination de la bauxite et du carbonate de soude est $2Al^2O^3.3Na^2O$, il ne diffère de celle de l'aluminate cité plus haut que par l'absence de $3H^2O$, circonstance qui s'explique fort bien par la haute température à laquelle on opère.

D'après M. Rosenstiehl (1875) l'analyse des cendres du rouge andrinople fournit des chiffres correspondants à 4Al et 3Ca, d'où il est légitime de conclure que sur le tissu le mordant est à l'état de $2Al^2O^3CaO$ ou bien $2Al^2O^3.2CaO + 3H^2O$, formule parallèle à celle de l'aluminate de soude qui a été signalée précédemment et qui se rapporte également à la formule du borate d'alumine $2Al^2O^3.Bo^2O^3 + 3H^2O$.

Il reste à citer une heureuse et intéressante application de l'aluminate de soude. On foularde des pièces, préalablement teintes en bleu d'indigo, en une solution de ferricyanure de potassium plus ou moins concentrée suivant l'intensité du bleu. Sur les pieces séchées, on imprime une couleur composée d'aluminate de soude

(gelée d'alumine dissoute dans la soude caustique) épaissie, à la dextrine ou à l'amidon grillé foncé; il se produit alors du blanc à tous les endroits où ce mélange a été imprimé; en même temps, il se fixe sur le tissu de l'*alumine*. On teint ensuite en alizarine pour produire un fond bleu avec rouge. Si on veut faire jouer du blanc avec les deux couleurs précédentes, il suffit d'imprimer, en même temps que la couleur à l'aluminate de soude, une autre couleur, comme l'a indiqué Mercer, en 1843, composée de soude caustique épaissie à l'amidon grillé foncé.

MORDANTS DE CHROME ALCALINS

La fixation de l'oxyde de chrome sur la fibre de coton présente bien des difficultés pour des raisons très diverses : différents états moléculaires des sels de chrome, nature de l'acide combiné au chrome, etc.

Malgré de nombreuses tentatives, ces difficultés n'ont pu être vaincues entièrement.

L'introduction, dans la pratique, des mordants de chrome alcalins a levé quelques-unes de ces difficultés et a permis d'arriver à des résultats bien plus satisfaisants. L'avantage de ce mordant alcalin consiste en ce que son oxyde de chrome se porte directement sur la fibre, sans que les autres corps en présence aient une influence, comme cela se produit si souvent avec les mordants de chrome.

Le premier praticien qui ait fait mention des mordants de chrome et des mordants de fer alcalins est Gonfreville, dans son ouvrage : *De la teinture des laines*, où il dit : « Les dissolutions d'alumine, d'étain, de fer, de plomb, d'antimoine, d'arsenic, de chrome, de mercure, etc., dans les alcalis, sont aujourd'hui les mordants les plus usités. »

Mais c'est à M. H. Kœchlin que l'on doit l'introduction et l'application des mordants de chrome et de fer alcalins dans la toile peinte, et à ce sujet, l'auteur dit, dans son travail présenté à la Société industrielle de Mulhouse, le 10 juillet 1884, que les dissolutions alcalines de chrome et de fer cèdent leur oxyde à la fibre par un simple contact de quelques heures, sans qu'il soit nécessaire de sécher. Ainsi, il suffit de foulard er les tissus dans le mélange suivant :

2 part. acétate de chrome à 13° B.
2 part. soude caustique à 38° B.
1 part. eau.

On laisse les pièces couchées 12 h., après on lave; le mordançage fait dans ces conditions est parfait. Comme observation, on trouve que plus l'alcalinité est grande, plus les dissolutions sont stables, mieux elles mordancent; si, aux 5 parties du mordant ci-dessus, on en ajoute une de soude, quoique étendue d'un cinquième, le mordant rendrait plus intense, mais on se rapprocherait du point de contraction du tissu. Avec 1 part. de soude au lieu de 2 sur les 2 d'acétate, la dissolution se troublerait et se prendrait en gelée au bout de quelques heures.

Ce procédé de mordançage, par voie humide, s'adapte parfaitement au coton en flottes, et, en le répétant, on peut arriver à des teintes assez foncées.

Ce procédé a d'autant plus de mérite que le chrome, qui ne se laisse pas fixer à la manière ordinaire du fer et de l'alumine, ne s'obtient que par des méthodes de précipitation, à moins d'emprunter à l'impression le vaporisage qui, pour l'acétate, est long et compliqué et qui, pour le chromate, en présence de l'hyposulfite, n'est pas sans inconvénients pour la fibre.

Le mordant de chrome alcalin n'est pas stable, car au bout de quelque temps il dépose de l'oxyde de chrome; la glycérine retarde cette altération. Aussi M. H. Kœchlin a-t-il modifié son mordant de la façon suivante :

1 acétate de chrome à 16° B.
3 eau.
2 soude caustique à 36° B.
1/6 glycérine à 28° B.

Avec une plus grande quantité de glycérine, la fibre n'attire qu'incomplètement, et l'oxyde de chrome, dans ce cas, forme des inégalités. Avec ce dernier mordant, il convient de mordancer deux fois à deux heures d'intervalle, puis on lave, après avoir laissé les pièces couchées pendant 2 à 3 heures.

M. Schmid a apporté, aux indications ci-dessus, quelques modifications qui ont, dans certains cas, leur utilité. On commence par précipiter 100 p. d'alun de chrome par 32 p. de sel de soude Solvay. Ce précipité d'oxyde de chrome, lavé et égoutté convenablement, est dissous comme suit :

17 k. 300 oxyde de chrome; on y verse par-dessus :
40 litres soude caustique à 30° B.; quand tout est dissous, on y verse :
15 à 20 litres eau froide.
1 litre glycérine ordinaire à 28° B.

150 parties de cette composition représentent 100 parties d'alun de chrome avec 10 % d'oxyde de chrome.

Un excès de soude caustique rend la solution de chrome alcalin très stable, et, pour parer à l'inconvénient signalé précédemment, on peut conserver le mordant en y ajoutant une quantité connue de soude caustique que l'on sature, au moment de l'usage, avec la proportion correspondante de pâte d'oxyde de chrome. Il vaut toujours mieux, dans l'un ou dans l'autre cas, préparer seulement la quantité de mordant nécessaire pour les besoins journaliers.

Si on remplace, pour faire le mordant de chrome alcalin, l'acétate de chrome par le nitrate chromate chromique signalé dans cette *Revue*, t. I, p. 73, et qu'on maintienne tous les autres produits, on obtient une liqueur jaune brunâtre qui, au bout d'un quart d'heure, devient d'un *vert émeraude* superbe. L'addition

de glycérine semble activer cette coloration. Cette liqueur verte étendue d'eau devient trouble en déposant tout l'oxyde de chrome; l'eau qui surnage est tout à fait incolore et ne contient plus d'oxyde de chrome.

Les matières colorantes qui teignent directement sans addition aucune avec le précédent mordant sont les suivantes :

Fuchsine.
Phosphine.
Alizarine.
Bleu méthylène.
Bleu anthracène.
Céruléine.
Violet Poirrier 140.
Gallocyanine.
Nitro-alizarine.
Orseille.
Quercitron.
Vert malachite.
Bleu méthylène.
Bleu alizarine.
Campêche.
Graine de Perse.
Etc.

D'autres couleurs nécessitent l'addition de 25 % de sel d'étain.

Ainsi se comportent les *ponceaux*, les *orangés*.

Enfin, le *brun de Bismarck*, le *bleu Victoria*, l'*éosine*, le *bleu alcalin* demandent l'addition de leur poids d'alun de chrome.

L'*aurantine*, la *safranine* donnent, en teinture, un résultat presque nul.

L'oxyde de chrome fixé de cette façon sur tissu passé ensuite en tannin à raison de 25 gr. par litre, attire ce dernier corps.

En traitant du tannin, je reviendrai sur ces résultats.

L'oxyde de chrome seul, en solution alcaline, donne des fonds très unis et d'un ton verdâtre assez foncé. Pour ronger ces fonds verts en blanc, il suffit d'imprimer un rongeant à l'acide citrique, et si on veut agir par oxydation et transformer l'oxyde de chrome en acide chromique, il suffit d'imprimer une couleur composée de ferricyanure de potassium, sécher et passer ensuite le tissu en soude caustique dans une cuve à roulettes.

Pour fixer plus complètement l'oxyde de chrome sur tissu, il est plus profitable, au lieu de laisser les pièces couchées quelques heures, de soumettre les pièces à un court vaporisage. Un passage de 1 à 2' dans le Mather et Platt suffit; à 100° C, tout l'oxyde de chrome se fixe sur le tissu.

Il est à remarquer que l'oxyde de chrome fixé sur la fibre retient une certaine quantité de soude caustique chimiquement combinée; il faut, dans certains cas, tenir compte de cette particularité.

La propriété que possèdent les sels de chrome d'entraîner avec eux en dissolution dans la soude caustique d'autres oxydes métalliques, a permis de fixer sur coton, par le même procédé, d'autres oxydes métalliques, tels que les oxydes de cuivre, de fer, de manganèse. La nuance de la pâte de l'oxyde de chrome est sensiblement foncée dans le cas d'un mélange avec l'oxyde de cuivre. Pour certains colorants, ces oxydes fixés par entraînement changent considérablement les nuances obtenues dans la teinture et produisent des teintes tout à fait inattendues. Il est à remarquer que le coton chromé ne doit pas être soumis au séchage, parce que le tissu, imprégné de ce mordant, se mouille difficilement et peut produire des irrégularités.

Ces mordants de chrome peuvent également servir pour les écheveaux, mais dans ce cas, il faut opérer mécaniquement, à moins de prendre des précautions pendant les manutentions, car ces liqueurs alcalines, comme toutes autres, pourraient produire des blessures douloureuses aux mains; avec des gants en caoutchouc, on évite facilement ces accidents.

MORDANTS DE FER ALCALINS

Pour préparer ces mordants on prend :

2 p. nitrate ferrique à 40° B.
2 p. soude caustique à 38° B.
1 p. glycérine à 28° B.

Il vaut mieux, dans la pratique, prendre un mordant moins concentré et d'un maniement plus facile; et remplacer la soude à 38° B. par celle à 36° plus répandue. On prend donc :

10 lit. nitrate de fer 52° B.
10 lit. eau.
5 lit. glycérine à 28° B.
5 lit. soude caustique 36° B.

Étendre cette liqueur, qui marque 30° B., de 3 fois son volume d'eau pour obtenir encore des teintes chamois assez soutenues; avec 4 fois son volume d'eau, la liqueur commence à se troubler.

Il suffit de foularder les pièces dans ces bains plus ou moins étendus, puis coucher quelques heures et laver; la fixation de l'oxyde ferrique sur le tissu est parfaite et ne nécessite aucune oxydation comme avec les mordants de fer employés ordinairement.

M. Balanche remplace la soude par l'ammoniaque : voici les proportions indiquées comme donnant les meilleurs résultats :

20 lit. nitrate ferrique à 40° B.
60 lit. glycérine 28° B.
20 lit. ammoniaque à 21° B.

Pour préparer la solution ferrique, on mélange le nitrate ferrique à la glycérine, puis on y ajoute l'ammoniaque; l'oxyde de fer se sépare d'abord, mais finit par se redissoudre et on doit obtenir une liqueur tout à fait limpide qui se conserve indéfiniment dans des vases bouchés.

Cette liqueur, plus ou moins étendue, exposée à l'air finit par se troubler et dépose successivement tout l'oxyde de fer qu'elle tenait en dissolution, sans doute par suite du dégagement continu de l'ammoniaque; aussi, pour fixer l'oxyde de fer sur tissu, suffit-il de foularder les pièces en solution de fer ammoniacale, les suspendre à l'air quelques heures, puis laver.

Ce mordant de fer ammoniacal présente quelquefois des inconvénients à cause des émanations d'ammoniaque; une organisation spéciale peut remédier facilement à ces inconvénients; quoi qu'il en soit, ce procédé est toujours très recommandable, car on peut produire toute une série de teintes chamois des plus pâles aux foncées. Il ne faut pas préparer beaucoup de bain à l'avance, à cause de la volatilité de l'ammoniaque qui fait déposer le bain, d'où perte.

MORDANT DE PLOMB ALCALIN

Ce mordant est appelé ordinairement plombate ou plombite de chaux, de potasse ou de soude, il a été et est toujours très employé dans bien des circonstances. Le plomb en solution alcaline possède la propriété de rester transparent et de ne pas masquer les autres couleurs sur lesquelles l'oxyde de plomb vient se poser pour passer ensuite au jaune et même à l'orangé de chrome par un passage alcalin bouillant. C'est cette transparence des chromates de plomb qui fait le mérite de ce mordant alcalin. Autrefois, pour les besoins du moment, on accrochait les pièces au champagne, comme pour les bleus cuvés ; c'est ainsi que Mercer avait fait les premiers verts solides à l'indigo. Mais depuis fort longtemps, on emploie les cuves à roulettes que l'on monte comme suit : pour

3 500 lit. d'eau froide dans laquelle on met :
32 k. de chaux vive délayée à part, puis on y fait couler la solution suivante, en remuant convenablement :
16 k. acétate ou pyrolignite de plomb.

On laisse tomber le dépôt qui se produit au fond, puis on fait passer les pièces, — on les laisse couchées quelques instants, et on passe directement dans une cuve au chrome avec roulettes en comptant, suivant les nuances, 250 à 500 gr. de bichromate potassique ou sodique pour chaque 100 mètres tissu Alsace, on lave convenablement. Si alors on veut faire passer la nuance à l'orangé, il suffit, comme on le verra plus loin, de passer au bouillon en chaux, soude ou chromate de chaux alcalin et laver après.

Quand on n'a pas de grandes cuves à sa disposition, on forme alors un bain normal de plomb ainsi composé :

20 lit. eau, y déliter
2 k. 500 chaux vive; dans le lait de chaux convenablement refroidi; on y verse lentement la solution de :
20 lit. eau.
10 k. acétate de plomb.

On laisse déposer et le bain clair doit marquer 32° B. Ce bain normal est ensuite coupé suivant les besoins et la nuance que l'on désire obtenir, par exemple :

Bains à.....	2	3	4	6	9° B.
Eau.....	6	4	2	1	1 lit.
Plombate normal à 12°..	1	1	1	1	2 lit.

On met le bain au degré déterminé d'avance, dans une bassine à une ou trois roulettes; on y passe les pièces comme à l'ordinaire et on fait les opérations comme elles sont indiquées ci-dessus.

Le plombate d'ammoniaque est le seul plombate qui se recommande, après celui de chaux, car ceux de soude et de potasse ne sont pas assez solubles dans l'eau pour présenter quelque intérêt dans leur application.

La manière de déposer le plomb sur tissus, en présence de la chaux, a été modifiée ; voici une de ces modifications qui donne des résultats satisfaisants, surtout pour des fonds jaunes unis et, par la chaux bouillante, des orangés très intenses.

On commence par dissoudre dans :

35 lit. eau bouillante :
12 k. 500 pyrolignite de plomb, préférable à l'acétate.
6 k. 250 litharge en poudre; on fait bouillir jusqu'à dissolution complète de la litharge, puis on filtre sur une toile et amène la liqueur à 16° B.

On met le bain dans une bassine à trois roulettes pour y foularder les pièces ; on les y passe deux fois, puis, au large également et sans sécher, dans le bain de chaux trouble formé de :

150 lit. eau froide contenant
3 k. chaux vive préalablement délayée ; on y ajoute ensuite chaud :
10 lit. de sous-acétate de plomb à 16°B.

On y passe les pièces, et après leur avoir donné trois bouts, on donne trois lisières, puis on teint en chromate à raison de 4 à 500 gr. pour 100 m., et si on veut oranger, on passe au bouillon en chromate alcalin.

MORDANT ZINC ALCALIN

Introduit dans les ateliers par MM. Kœchler et Weber, de Winterthur (Suisse), il a d'autant plus d'intérêt que c'est, pour ainsi dire, le seul mordant efficace pour fixer sur coton les ponceaux de xylidine et certains orangés.

Après avoir foulardé les pièces en bain de chrome avec acétate de magnésie, on passse les pièces en cuve à roulettes renfermant :

1200 lit. eau ; puis on ajoute :
60 k. sulfate de zinc que l'on dissout à part, on y verse ensuite peu à peu en remuant 120 lit. soude caustique à 38°B.

On laisse les pièces couchées quelque temps, puis on rince; on teint ensuite avec ponceau R ou orangé avec addition de sel d'étain.

Le mordant au zincate de chrome convient aussi à la *gallocyanine*, à l'*alizarine rouge*, *bleue* et *orangée*; et en général à presque toutes les matières colorantes artificielles et naturelles susceptibles de se combiner au mordant de chrome. Avec le zincate de chrome, les nuances se trouvent un peu modifiées; elles résistent également bien au savonnage et à la lumière.

MORDANT D'ANTIMOINE ALCALIN

La glycérine a la propriété de dissoudre les alcalis, les terres alcalines et, comme nous venons de le voir, certains oxydes métalliques. M. Kœhler a étendu cette étude à l'oxyde d'antimoine et a obtenu des solutions riches en oxyde d'antimoine, en traitant, ce dernier oxyde, par la soude en présence de la glycérine. Cette réaction a été étudiée surtout en vue de remplacer l'émétique dans la fixation du tannin sur tissu

On dissout la soude caustique sèche dans son poids d'eau; on ajoute 100 gr. de glycérine, puis une pâte d'oxyde à 60 % d'oxyde sec pour faire un total de 1 litre; dans le tableau suivant sont résumées les quantités réciproques de soude et d'oxyde que 100 gr. de glycérine dissolvent :

10 gr. de soude environ...			20 gr. oxyde d'antimoine.		
20	—	—	36	—	—
40	—	—	68	—	—
80	—	—	93	—	—
120	—	—	120	—	—

La dissolution s'opère dans l'espace de 1/2 h. environ.

Ces solutions alcalines, additionnées d'ac. chlorhydrique, déposent de nouveau l'oxyde d'antimoine sous la première forme.

Pour cette préparation, il faut que l'oxyde d'antimoine soit absolument exempt de sulfure d'antimoine, car la présence de ce dernier corps orangé fausse, dans certains cas, la pureté des nuances.

Avec l'émétique, on fixe environ 46,5 % de l'oxyde d'antimoine, tandis qu'avec le composé alcalin cité plus haut, 61,2 % de l'oxyde sont fixés. L'alcalinité de la liqueur peut présenter quelquefois certains inconvénients, mais comme on opère toujours en solution assez étendue, ce défaut perd de sa gravité. Le bain, après le passage de beaucoup de pièces, peut se colorer en brun; en ajoutant un peu d'acétate de plomb à la cuve, on précipite ces matières sous forme de tannate de plomb et le bain se décolore presque complètement.

Pour la laine, cette liqueur sodico-glycérine stibiée peut également servir; cependant, vu l'alcalinité de la cuve, il faut être très circonspect.

En ce qui concerne le savon et l'action de la lumière, ce nouveau bain d'antimoine présente toutes les garanties des bains antérieurement connus.

SOLUTION D'ÉTAIN AMMONIACALE

Le tétra-chlorure d'étain, autrement dit le bichlorure d'étain en dissolution dans l'eau pure, est complètement précipité quand on y ajoute de l'ammoniaque, même en grand excès. Une addition de glycérine permet de dissoudre l'oxyde d'étain. Ainsi, en mélangeant :

1 vol. de chlorure stannique à 55° B.
1 vol. d'eau.
2 vol. de glycérine à 28° B. et y versant peu à peu en remuant
3 vol. d'ammoniaque à 21° B.

l'oxyde stannique d'abord précipité se redissout au bout de 10 à 15 minutes et la liqueur devient tout à fait claire et se conserve très bien.

Pour imprégner le tissu de ce mordant, il suffit de le passer dans le bain indiqué ci-dessus, laisser exposer à l'air, ou bien sécher si on veut, bien sécher et teindre.

Ce mordant peut présenter de grands avantages pour les écheveaux; quoique étant alcalin, il ne présente pas les mêmes inconvénients que le même mordant à base de soude ou de potasse et la dessiccation ne détériore pas la fibre.

Exposé à l'air quelque temps, l'ammoniaque se dégage peu à peu, et la liqueur se prend en gelée. L'oxyde stannique ainsi précipité est très soluble dans l'acide nitrique et produit du nitrate stannique.

MORDANTS NEUTRES OU NEUTRALISÉS

Après les mordants alcalins, j'aurais dû placer les mordants appelés *neutres* ou *neutralisés*.

On sait en effet que les sels d'aluminium, d'après Liechten et Suida, et ceux de chrome, d'après Schuz, se fixent beaucoup mieux sur le tissu, quand ils ont été neutralisés partiellement, c'est-à-dire à l'état de sels mi-basiques.

J'ai parlé de ces composés en traitant des différents mordants; j'indiquerai seulement ici un travail de M. Blondel, qui a démontré l'utilité de ces mordants basiques, qui ont cependant une réaction légèrement acide, de telle sorte que les tissus qui en sont imprégnés peuvent, sans inconvénients, être séchés à la chaleur.

En partant de ces considérations, M. Blondel a composé le mordant de chrome basique suivant : on dissout dans :

3 lit. eau bouillante,
3 k. bichromate potassique.

Après solution on ajoute :

3500 gr. acide nitrique à 36° B. et verse peu à peu :

750 gr. glycérine à 28° B. étendue.
1170 gr. acide nitrique à 36° B.

Quand l'effervescence est calmée, on chauffe quelques instants au bouillon. On doit obtenir une liqueur qui marque 40° B., après séparation de 2 k. de salpêtre; on réduit ensuite tout le liquide à 20° B. et on ajoute, peu à peu en agitant fortement, pour favoriser le dégagement de l'acide carbonique, l'une ou l'autre des deux bases salifiables suivantes :

500 gr. de carbonate de chaux ou 500 gr. carbonate de magnésie.

Il est à remarquer que ce mordant ressemble beaucoup à celui qui a été indiqué page 73, t. I, de cette *Revue*, et fait en vue de la teinture du puce d'alizarine. La seule différence consiste dans une plus grande quantité d'ac. nitrique qui a été du reste saturé ultérieurement.

Malgré des recherches intéressantes sur l'importance des mordants neutralisés, il y a encore beaucoup à faire sur ce sujet, et il serait à désirer qu'un travail d'ensemble comme celui de Lietchen et Suida pour les mordants d'alumine fût consacré aux mordants neutralisés.

MORDANTS DOUBLES

Vauquelin, au début du siècle, a constaté, dans ses recherches analytiques, que l'alumine en présence de magnésie ne se dissolvait plus dans un milieu alcalin, tel que soude, chaux, etc.

Hirn a utilisé cette réaction pour réaliser un article garance avec bleu et vert à l'indigo qui nécessitait un passage en lait de chaux.

Évidemment ce n'était pas encore les mordants doubles ; mais la question se précisa quand Haussmann eut constaté la nécessité de la chaux à côté de l'alumine pour fixer la garance ; et les travaux de Persoz, D. Kœchlin et H. Schlumberger déterminèrent le véritable rôle de la chaux dans cette teinture.

C'était la question des mordants doubles posée.

L'observation bien connue de Haussmann était que des rouges garances, très solides en Normandie, ne l'étaient plus autant en Alsace, où les eaux ne sont pas calcaires. Haussmann remédia à cet inconvénient par l'addition de craie, addition d'autant plus nécessaire, qu'il teignait avec des garances d'Alsace ou de Hollande dépourvues de chaux et, très acides ; aussi attribuait-on à la craie un simple rôle neutralisant.

Perzoz, Schlumberger et Kœchlin, en analysant le tissu après chaque opération du garançage, démontrèrent que l'alumine se transformait finalement en *aluminate de chaux*. Depuis, M. Rosenstiehl, dans son magistral travail sur l'alizarine, arriva au même résultat. De plus, il fit voir qu'à la chaux il était facile de substituer d'autres oxydes, tels que ceux de magnésie, d'étain, de zinc, etc.

Antérieurement à ces recherches, D. Kœchlin avait déjà fait remarquer la résistance curieuse que donnaient ces *mordants composés*. Ainsi, imprimant en long de l'alumine sur une pièce où se trouve déjà une impression transversale en étain, on constate que le tissu, après avoir été livré au débouillissage acide pour enlever les mordants, se teint uniquement sur les parties où les deux mordants avaient été superposés.

On avait également observé que pour produire la couleur *vert faïencé* (bleu faïencé avec addition d'étain), le bleu subissait des trempes alternatives en chaux et en sulfate ferreux, était légèrement vitriolé et conservait son étain. De même, pour avoir un jaune suffisamment nourri et vif en *gaude* avec l'oxyde d'étain, il faut passer celui-ci en alun, il se charge d'alumine et peut supporter encore un acidulage et fonctionner alors comme mordant vert intense et grand teint.

M. H. Kœchlin a étendu nos connaissances sur ces intéressants mordants complexes, dont il a établi l'existence d'une façon générale ; on leur donne le nom de *mordants doubles* ou *mordants composés*.

Soumettre ces mordançages d'alumine à l'action de la *craie* ne leur fixerait pas de chaux. Pour composer des mordants calcaires, il faudrait unir un sel de chaux à un sel d'alumine et précipiter par le carbonate de soude. Les mordants de chaux et de sesquioxyde (alumine, chrome, urane, etc.), possèdent non seulement plus de solidité, mais encore la propriété de donner des nuances différentes des sels de sesquioxyde employés seuls.

La magnésie a été ajoutée par C. Kœchlin aux mordants d'alumine pour les cas qui exigeaient que ces mordants fussent inattaquables aux alcalis.

Les mordants doubles ou composés jouissent donc d'une résistance plus considérable aux acides et aux alcalis et peuvent convenir ainsi aux matières colorantes possédant l'une ou l'autre de ces réactions.

On emploie souvent en teinture le stannatage comme mordant d'alunage ou comme moyen de teindre en tout autre sel de sesquioxyde ; mordants qui, à leur tour, peuvent encore se charger de protoxyde. L'étain joue donc le rôle de mordant à l'égard de l'alumine, du chrome et *vice versa*.

C. Kœchlin a indiqué un mordançage intéressant qui peut servir d'exemple concluant ; il repose sur la propriété des oxydes métalliques de pouvoir déplacer d'autres oxydes métalliques. A cet effet, le coton à mordancer est traité dans un bain contenant, pour 100 k. de coton, 10 à 12 k. sel d'étain ordinaire et 5300 gr. (3 litres) bichlorure d'étain à 55° B. Ce mélange des deux sels d'étain donne les meilleurs résultats. 2500 gr. acide sulfurique à 66° B, le tout étendu d'une suffisante quantité d'eau pour bien imbiber complètement le coton. Au sortir du bain, le coton est tordu et laissé en tas une nuit pour activer la fixation du sel d'étain. On lave ensuite à froid et on passe dans un bain de 100 gr. de cristaux de soude par litre d'eau ; on chauffe à 40° C. et lave convenablement.

Le bain stannique restant est de nouveau chargé pour une nouvelle opération, sans cependant ajouter une nouvelle proportion d'ac. sulfurique.

Le coton, ainsi chargé d'étain, est travaillé 1 h. dans un bain chauffé à 80° C., renfermant environ 40 à 50 gr. d'alun de chrome par litre eau. Le sous-sulfate chromico-potassique donnerait sans doute de meilleurs résultats.

La fibre attire et fixe, dans ces conditions, une quantité d'oxyde de chrome suffisante pour donner, en teinture, des nuances très nourries et solides participant naturellement à la fois des laques de chrome et des laques d'étain.

Ce système de mordançage s'applique aussi bien aux pièces qu'aux écheveaux.

Le bichlorure d'étain, ou tétra-chlorure d'étain, employé ci-dessus a été préparé au moyen du sel d'étain sur lequel on a fait réagir un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique.

Au moyen des mordants doubles, alumine et chrome avec magnésie ou chaux, M. H. Kœchlin est arrivé à fixer sur coton (1882) des couleurs comme les phloxines, le ponceau 3R, etc.

Pour le rouge Saint-Denis (Poirrier), on foularde les pièces en sel d'alumine et sel de magnésie, puis on passe en zincate de soude.

M. Prudhomme a aussi publié sur les mordants doubles ou composés un très intéressant travail, dont les considérations théoriques et pratiques sont à méditer.

L'auteur croit pouvoir avancer que la propriété d'empêcher l'alumine de se dissoudre ne doit pas appartenir exclusivement à la magnésie, c'est-à-dire que celle-ci peut être remplacée par d'autres oxydes précipitables ou insolubles.

La substitution, à la magnésie, de l'oxyde de cobalt et surtout de l'oxyde de nickel est avantageuse dans le procédé indiqué par M. H. Kœchlin pour la teinture du rouge Saint-Denis, les nuances sont plus belles, plus corsées et résistent mieux à la lumière et au savon.

M. Prudhomme a également étudié l'influence des divers oxydes dans la fixation des puces au fer et à l'alumine et est arrivé à déterminer le rôle de certains corps dans les opérations du fixage, du dégommage et de la teinture. On sait que M. Oscar Scheurer a montré récemment que l'ac. arsénieux peut être remplacé par l'ac. antimonieux. L'emploi du premier de ces acides est absolument proscrit dans certains pays, en Allemagne et en Suède en particulier. M. Prudhomme a étendu les observations de M. Scheurer à l'antimoine et au bismuth et croit pouvoir affirmer que les meilleurs résultats constatés sont dus en grande partie à la formation des mordants composés. Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth agissent de la même manière et l'introduction d'oxyde ou de chlorure d'antimoine, en particulier dans les couleurs puces, serait très profitable.

Tous les dégommages usités (craie, silicate, borates, phosphates, arséniates, stannates, zincates, etc.), ont pour effet immédiat, en dehors de la saturation des acides libres, de fixer sur les oxydes du tissu, de la chaux, de la silice, etc. Quant à la présence du cuivre dans les mordants, sa présence, si favorable aux puces, tend surtout à donner, par sa présence après dégommage, une nuance rapprochant du puce et à permettre de diminuer la proportion de mordant d'alumine.

Le nitrate de zinc employé pour les rouges et roses à teindre comme sel hygrométrique agit directement pour former au dégommage alcalin un aluminate de zinc, si favorable dans ce cas.

Le sel d'étain, additionné d'ac. chlorhydrique, ne doit se fixer que très imparfaitement à l'oxydation ; c'est principalement l'opération du dégommage qui lui fait contracter une combinaison avec l'alumine.

Les conclusions auxquelles est arrivé M. Prudhomme dans ses recherches si étendues, sont les suivantes :

1° Il n'existe pas de bons mordants simples.

2° Tous les oxydes peuvent fonctionner comme mordants, à condition de les associer convenablement deux par deux au moins.

Pour démontrer la première de ces conclusions, M. Prud'homme cite particulièrement les travaux de M. Rosenstiehl sur la teinture de l'alizarine en eau distillée et en présence d'acétate et de carbonate de chaux, et ensuite les travaux de M. H. Kœchlin sur la nécessité de combiner plusieurs oxydes métalliques pour constituer les mordants.

Pour la deuxième conclusion, l'auteur invoque que la magnésie et l'oxyde de zinc, absolument réfractaires à la teinture quand ils sont isolés, constituent un mordant très convenable pour l'alizarine quand ils sont réunis. Dans cette catégorie de mordants, les exemples sont nombreux et donnent certainement raison à M. Prudhomme ; mais il n'est pas moins vrai qu'un mordant double ou composé supérieur à un mordant simple peut cependant être incomplet. C'est ce qui arrive avec les mélanges d'oxyde de fer, de phosphore, d'arsenic, d'antimoine, de plomb, qui, tout en teignant mieux que le fer seul, demandent, pour être saturés et se teindre à fond, la présence de chaux ou d'un oxyde équivalent.

Les meilleurs mordants semblent être les sesquioxydes R^2O^3, tels que Al^2O^3, Cr^2O^3, Fe^2O^3, unis ou combinés à un ou plusieurs protoxydes, comme on vient de le voir, tels que chaux, magnésie, etc.

Les sous-sulfates d'alumine ou de fer pourront être considérés comme des mordants doubles. Cela expliquerait pourquoi la purpurine sature les mordants d'alumine dans l'eau pure, comme l'a observé M. Rosenstiehl.

IMPRESSION DES POUDRES MÉTALLIQUES SUR TISSU

Dans cette courte note, nous ne voulons pas étudier cette intéressante question à fond, nous proposant d'y revenir plus tard avec détail; nous voulons simplement résumer quelques renseignements qui nous ont été obligeamment communiqués.

Les procédés primitifs de fixation des métaux en feuilles ou en poudre ont fait place, dans ces dernières années, à des procédés perfectionnés qui permettent une grande production. L'impression au rouleau, où la poudre est mélangée à un fixateur, agissant par adhérence ou mécaniquement, demande certaines conditions. D'après une communication particulière de M. Casanova, les rouleaux gravés comme à l'ordinaire ne donnent pas de bons résultats, parce que la poudre reste à la surface du tissu avec plus ou moins de fixateur, et le reste de celui-ci, par la pression, pénètre le tissu, d'où une perte. En employant des rouleaux à gravure très profonde et sans hachures, M. Casanova a obtenu de bons résultats. En effet, à l'impression, la couleur se divise en deux, la moitié s'applique sur l'étoffe, l'autre moitié reste dans la gravure. La brosse réemplit celle ci et l'impression continue.

La couleur employée est à base d'albumine et glycérine, celle-ci empêchant la laque coagulée d'être trop cassante. On évite à peu près la sulfuration, due au soufre de l'albumine, des poudres à base de cuivre, en ajoutant à la couleur un peu de soude caustique, et un peu d'émétique ou d'oxyde d'antimoine.

Les pièces imprimées sont séchées à la course de la machine, et soumises à un court vaporisage qui coagule l'albumine; on peut même savonner en boyaux, laver de même et sécher sur tambour. La couleur ainsi fixée supporte le mercerisage, et un lavage de 1/2 h. pour enlever la soude.

Un autre procédé breveté, dit impression aux *chablones*, consiste à faire passer le tissu sur un tambour, au-dessus duquel se trouvent des chablones portant le dessin perforé à l'emporte-pièce sur une planche-rouleau en cuivre mince tendu entre deux rouleaux. Le mouvement de la pièce est combiné avec celui des chablones pour produire une impression régulière. A l'intérieur des chablones se trouve une racle, et la couleur composée de poudre métallique et d'albumine et même de vernis au caoutchouc. La racle enlève l'excès de couleur, qui ensuite est déposée sur le tissu : comme il n'y a pas de pression, toute la couleur reste à la surface de celui-ci, et les dessins formés sont très solides.

L'inconvénient de ce procédé est d'exiger une installation coûteuse, de produire peu et d'empêcher tout report avec d'autres couleurs.

On a imprimé de cette façon, en Espagne, des tissus de coton laissés à l'envers, que l'on appelait *Labrador* (échantillons n°s 5 et 7). Pour bien réussir cet article, il faut cylindrer les pièces *avant l'impression* et cylindrer d'autant plus fortement que le tissu est épais et laineux; au besoin même, on l'humecte avant. Mais il ne faut pas que le cylindrage glace l'étoffe; car la couleur ne pourrait plus pénétrer et serait moins solide.

Les poudres sont très fines et l'albumine de première qualité; on y ajoute même, pour augmenter l'adhérence, des vernis Flatting. Ces couleurs moussent beaucoup, d'où nécessité d'une addition de glycérine *blanche* et NEUTRE et d'essence de térébenthine.

L'aluminium en poudre s'oxyde moins facilement que les poudres de bronze et coûte moins, tout en rendant plus. Les poudres vertes donnent des effets sémillants vifs et foncés; on peut aussi imprimer un mélange d'or et d'argent (bronze et aluminium).

142

NOUVELLES COULEURS

Par MM. H. KŒCHLIN et L. LEFÈVRE.

BRUN D'ALIZARINE ROUGEATRE R ET BRUN D'ALIZARINE G (*Bayer*).

Ces deux couleurs s'appliquent sur la laine chromée ou non : le brun G, dans les deux cas, donne la même nuance, mais le brun rougeâtre R sur laine chromée est plus foncé. Il en est de même si on chrome, après teinture, le brun G obtenu sur bain de sulfate de soude et ac. sulfurique.

Brun d'alizarine rougeâtre R. — La couleur est une poudre noir brun soluble en brun foncé dans l'eau et en rouge brun dans l'alcool. L'addition de HCl ou de NO^3H à la solution aqueuse donne un précipité brun. La soude ne produit pas de changement. La solution sulfurique est rouge brun.

L'échantillon n° 1 mordancé avec :

1,5 % bichromate de potasse,
3 % ac. lactique à 50° B.,
1 % ac. sulfurique,

a été teint avec 4 % brun d'alizarine rougeâtre R.

Exposé à la lumière du 15 oct. au 10 déc., la teinte devient plus rouge et s'éclaircit (échantillon n° 1, partie A).

Le savon à 60° C. produit peu de changement en rougissant légèrement la teinte. La soude (1 % de soude à 36° B. à 25° C., accentue le ton rouge. Avec HCl (5 p. %) à 50° C., il n'y a pas de changement. Le chlore (10 % chlorure de chaux à froid) rougit la nuance.

Brun d'alizarine G. — La couleur est une

poudre noir brun, soluble en brun foncé dans l'eau, et en jaune brun dans l'alcool. L'addition de HCl ou de NO^3H à la solution aqueuse, donne un précipité brun. La soude ne produit aucun changement. La solution sulfurique est bleu-violet avec dégagement de HCl.

L'échantillon n° 2 a été teint avec 4 % brun d'alizarine G. Exposé à la lumière du 15 oct. au 10 déc., il devient plus jaune (éch. n° 2, partie A). Le savon, à 60° C., éclaircit la nuance; la soude (1 % à 36° B. à 25° C., la brunit ainsi que HCl (5 % à 50° C. Le chlore (10 % chlorure de chaux) l'éclaircit en la jaunissant.

BLEU SULFONÉ A L'ACIDE R ET B (*Bayer*).

On teint la laine sur bain de sulfate de soude (10 %) et d'ac. acétique 1 % en entrant à 50° C. et portant lentement à l'ébullition. Après 1/2 heure on ajoute 2 % d'ac. acétique, et, pour épuiser le bain, 0.5 à 1 % ac. sulfurique. Pour les nuances claires, on prendra de préférence 5 % d'acétate de NH^3, auquel on ajoutera plus tard 1 % ac. acétique. Un traitement au bichromate, après teinture, augmente la solidité au décatissage.

Bleu sulfoné à l'acide R. — C'est une poudre bleue, soluble en bleu-violet dans l'eau et en bleu dans l'alcool. L'addition de HCl à la solution aqueuse la fait passer au bleu-vert, l'addition de NO^3H au *violet rouge*. Par NH^3 ou NaOH, elle passe au *rouge groseille*. La solution sulfurique bleue passe au bleu-vert par dilution.

Le savon à 60° C. fait passer la nuance au bleu clair en dégradant fortement la nuance. La soude (1 % à 36° B.) à 25° C., produit peu de changement; il en est de même de HCl (5 % à 50° C. Le chlore (10 % chlorure de chaux) noircit la nuance.

Bleu sulfoné à l'acide B. — Le produit est une poudre bleue soluble en bleu dans l'eau; par HCl et NO^3H cette solution passe au bleu verdâtre, par NH^3 ou NaOH elle devient rouge clair. La solution sulfurique est bleue.

L'échantillon n° 3 a été teint avec 3 % de couleur sur bain de sulfate de soude et d'ac. acétique. La résistance à la lumière est bonne, comme on peut s'en convaincre par la partie A de l'échantillon n° 3 qui a été exposée à la lumière du 15 oct. au 10 déc. L'action des autres réactifs est la même que sur la marque R.

En résumé, ces bleus offrent une bonne résistance à la lumière, mais résistent mal au savon à 60° C.

141 ANALYSE DE L'INDIGO DU COMMERCE (2e note)

Par Jules BRANDT.

Dans la *Revue générale des matières colorantes*, t. I, p. 360, M. Hönig, professeur à l'École polytechnique de Brünn, publie une réclamation de priorité à propos de ma méthode de dosage de l'indigotine par extraction à l'aniline bouillante (1).

Avant tout, je tiens à constater que je ne connaissais pas la méthode de M. Hönig, sans quoi je n'aurais pas manqué de la mentionner au même titre que les travaux de Gerland et de Schneider. Je ne puis donner ici un résumé de ce travail que d'ailleurs chacun peut trouver dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889, p. 280.

Qu'il me suffise donc de dire que, même après l'avoir étudié avec grande attention, je ne crois pas que la réclamation de M. Hönig soit fondée, et que ma méthode soit complètement identique, en principe comme en détail, avec la sienne, ainsi qu'il le dit dans sa réclamation.

Mon assertion est prouvée par un passage du travail même de M. Hönig, dans lequel il dit que l'on peut aussi bien employer le nitrobenzène que l'aniline, et que s'il donne la préférence à l'aniline, c'est pour des motifs purement personnels.

Ceci est parfaitement juste pour la méthode de M. Hönig, dans laquelle, après l'extraction, on dissout l'aniline ou le nitrobenzène dans l'alcool concentré et filtre l'indigo, méthode qui nécessite une correction à cause de la solubilité de l'indigo à froid dans l'aniline même diluée de 10 fois son poids d'alcool.

La nouveauté de mon procédé ne consiste pas dans l'emploi de l'aniline, dont la propriété de dissoudre l'indigo est connue depuis longtemps, mais dans la transformation de l'aniline en son chlorhydrate, après l'extraction, c'est-à-dire en un corps soluble dans l'eau, qui permet de séparer l'indigo d'une solution aqueuse, toujours plus facile à manier qu'une solution alcoolique ou éthérée.

Il ne se trouve rien de pareil dans le travail de M. Hönig; je ne puis donc considérer sa réclamation comme fondée, puisqu'elle ne se base que sur l'emploi d'un même réactif et que mon travail est, quant à l'idée fondamentale et aux détails d'exécution, absolument différent du sien.

Mais je m'empresse de reconnaître que M. Hönig a vraisemblablement le premier dosé l'indigotine dans l'indigo par extraction au moyen d'un corps organique et, par là, ouvert une voie féconde en résultats intéressants à tous les chimistes qui s'occupent de cette question.

Depuis la publication de mon travail, j'ai reçu une communication de M. Albert Brylinski, chimiste à Thann, qui avait appliqué ma méthode à l'extraction quantitative de l'indigo déjà fixé sur le tissu.

Je ne veux pas m'appesantir ici sur le travail que M. Brylinski a eu l'obligeance de me communiquer et qu'il publiera de son côté (1). Qu'il

(1) *Rev. gén. des mat. col.*, t. I, p. 43.

(1) Voir *Société ind. de Mulhouse*, cette *Revue*, II, p. 35.

me suffise de dire qu'il a trouvé que, dans certaines conditions, l'aniline bouillante réagissait sur l'indigo en le détruisant partiellement. Cette réaction devenait surtout sensible quand on chauffait très longtemps.

Ceci pouvait être une grande objection à l'exactitude des résultats obtenus par ma méthode; j'ai fait une série d'expériences et d'analyses pour voir jusqu'à quel point cette réaction pouvait atteindre les résultats de l'analyse.

J'employai pour ces essais l'indigotine artificielle BASF, dont la teneur en indigotine est connue.

J'analysai ce produit comme je l'avais fait jusqu'à présent et obtins les résultats suivants :

I	II
95,77 %	92,24 %.
Durée de l'extraction = 35 minutes.	Durée de l'extraction = 15 minutes.

Comme on le voit, ces résultats semblent concorder avec ceux de M. Brylinski.

D'autre part, cette perte pouvait résulter d'une extraction incomplète. Je fis donc une autre série d'essais dans lesquels je mélangeai l'indigo avec de petits grenats, tels qu'on les emploie pour activer la dissolution de l'indigo dans l'acide sulfurique. Ces grenats avaient préalablement été lavés à l'eau bouillante et à l'alcool, puis bien séchés.

L'extraction dura plus longtemps, environ une heure, et les résultats furent les suivants :

Trouvé = 99,43 %.

Ces résultats concordent bien avec ceux obtenus par M. Kurz avec le naphtalène et publiés ici même (1).

Comme on peut le voir, il ne paraît pas y avoir une destruction d'indigo appréciable au moins dans ce cas où la durée de l'extraction ne dépasse pas une heure et que l'indigo est bien mélangé à un corps inerte comme les grenats.

La question change de face dès que l'on continue à chauffer, une fois l'extraction terminée. La destruction de l'indigo marche alors fort rapidement et atteint des proportions fort grandes.

Il s'agirait donc de déterminer exactement les limites dans lesquelles on peut opérer pour n'avoir pas à craindre la destruction de l'indigo. Cette détermination fera l'objet d'une note ultérieure.

Pour le moment, je ne veux que constater le point suivant : malgré la réaction de l'aniline bouillante sur l'indigo, observée par M. Brylinski, on peut arriver, par ce moyen, à des résultats concordants dans l'analyse de l'indigo. Ceci me paraît prouvé, non seulement par mes propres expériences, mais aussi par celles publiées par M. Hönig.

Il faut naturellement quelques précautions, dont la principale est de conduire l'extraction aussi rapidement que possible et de bien diluer l'indigo à analyser avec une matière inerte, telle que petits grenats, verre pilé ou sable, comme l'indique M. Hönig.

Cependant j'ai cherché, pour extraire l'indigo, une autre substance que l'aniline qui n'aurait pas ses inconvénients et pourrait cependant se transformer, après extraction, en un dérivé soluble dans l'eau. Ces recherches ne sont pas encore entièrement terminées, mais je tiens cependant à publier les résultats obtenus dès à présent.

Le β-naphtol ne me donna pas de bons résultats. Son point d'ébullition est trop élevé. Il cristallise déjà dans le haut du matras et bouche l'orifice du tube réfrigérant : je l'abandonnai.

Par contre, le phénol donne de forts bons résultats, que je vais décrire en quelques mots.

L'appareil employé est le même qui sert pour l'aniline. D'ailleurs, le point d'ébullition du phénol (183°) étant fort rapproché de celui de l'aniline (182°), la réaction suit un cours fort analogue. On emploie environ 30 gr. de phénol pour environ 0,2 gr. d'indigo.

Le phénol bouillant dissout l'indigotine très facilement. Par refroidissement, cette dernière est reprécipitée à l'état amorphe. Pour les quantités indiquées plus haut, la réaction ne dure guère plus d'une demi-heure.

La solution bleue de l'indigo dans le phénol est refroidie en partie, mais pas assez pour permettre au phénol de se solidifier. Puis on ajoute 20 gr. de soude caustique sèche et pure dissoute dans environ un quart de litre d'eau distillée et agite bien pour transformer tout le phénol en phénate alcalin.

Puis on filtre sur un filtre taré, lave à l'eau bouillante jusqu'à disparition complète de réaction alcaline, puis à l'alcool jusqu'à ce qu'il passe incolore ou légèrement teinté de bleu, et sèche à 110° jusqu'à poids constant.

Jusqu'à présent, je n'ai analysé que l'indigotine BASF d'après cette méthode, et ai obtenu les résultats suivants :

I	II
Poids de l'indigotine = 0,1578 gr.	Poids de l'indigotine = 0,1442 gr.
Trouvé = 99,4 %.	Trouvé = 99,3 %

L'indigotine BASF contenant des traces de cendres, et un peu d'humidité, ces résultats pourraient paraître un peu forts.

J'attribue ceci à une trace de silice contenue dans la soude caustique employée.

Dans tous les cas, il ne paraît pas y avoir réaction entre le phénol et l'indigo.

Je me réserve d'étudier cette question à fond dans un travail ultérieur, de même que d'analyser d'après cette méthode les différentes marques d'indigo naturel qui se trouvent dans le commerce.

Cosmanos, le 23 décembre 1897.

(1) *Rev. gén. des mat. col.*, t. I, p. 2.

SUR UN POINT DE LA THÉORIE DE LA TEINTURE

Par MM. A.-G. GREEN, R. LÉVY et Léo VIGNON.

Une légère erreur s'est glissée dans notre note parue dans le dernier numéro de cette *Revue* (*R. M. C.*, I, p. 378), où, à la ligne 38, le mot *chlorhydrate* se trouve omis; c'est : *environ 1 gr. de chlorhydrate de benzidine* qu'il faut lire. La quantité que nous avons employée (exactement 0 gr. 93), correspond à 29 c. c. de solution de nitrite de sodium $\frac{N}{4}$.

Réponse de M. Léo Vignon.

MM. Green et Lévy ont contesté un résultat (sur 19, d'une note que j'ai publiée dans la *Revue* (voir t. I, p. 221 à 223).

Je ne puis que les renvoyer à mes expériences dont je maintiens absolument *tous* les résultats.

L'absorption de la benzidine a été constatée par plusieurs expérimentateurs; il ne semble pas du reste que l'intervention de MM. Green et Lévy apporte quelque lumière dans cette question.

Mes contradicteurs emploient en effet, pour diazoter complètement 1 gr. de benzidine, 29 c. c. d'une solution de nitrite de sodium $\frac{N}{4}$, au lieu de 43 c. c. 4 qu'indique la théorie! En admettant qu'ils aient opéré sur 1 gr. de chlorhydrate de benzidine, la théorie indique 32 c. c. 1 et non pas 29. Or, cet écart (6,8 %) est considérable dans l'espèce, puisqu'il correspond à une quantité de benzidine plus grande que celle que fixe le coton.

L'essai de diazotation de la benzidine fixée sur le coton ne prouve rien : la combinaison benzidine-coton, en effet, peut ne pas être diazotable. Si, pour la fixation de la tétraméthylbenzidine, il faut faire intervenir la pentatomicité de l'azote; il se peut en outre que, dans la benzidine, les groupes NH^2 libres réagissent sur les CO ou COH du coton, en perdant leur hydrogène.

Enfin, si MM. Green et Lévy avaient lu ma note avec tant soit peu d'attention, ils se seraient épargné la peine de découvrir que certaines matières colorantes telles que le noir Vidal et le cachou de Laval n'étaient pas des couleurs disazoïques du type du congo.

Réplique de MM. Green et Lévy.

Nous nous sommes rapprochés des conditions où M. Léo Vignon a constaté l'absorption de la benzidine par le coton; mais moins heureux, nous n'avons pu constater cette absorption, puisque, après ébullition, en présence de coton, nous retrouvons dans le bain tout le HCl de benzidine que nous y avons placé.

A notre remarque que des colorants qui ne renferment pas les groupements,

$$>N-R-N< \quad \text{ou} \quad >N-N<$$

sont absorbés par le coton, nous pourrions ajouter que d'autres matières colorantes qui contiennent dans leurs molécules ces groupements azotés, telles que les colorants dérivés de la benzidine substituée en méta par rapport aux groupes aminés, les couleurs qui dérivent du *p.*-diaminodinaphtyle, la tartrazine, etc., n'ont pas d'affinité notable pour le coton.

133

UNE VISITE AUX GOBELINS

Par M. Ernest LAMBERT.

Le gouvernement français, outre les manufactures où s'élaborent les produits dont il s'est réservé le monopole, manufactures de tabacs, de poudre, d'allumettes, possède trois ateliers d'art des plus remarquables : Sèvres, les Gobelins et Beauvais.

La manufacture de Sèvres, comme chacun le sait, s'occupe de la fabrication des produits céramiques, faïences et porcelaines.

Les Gobelins et Beauvais fabriquent des tapisseries artistiques.

Le but primitif de la création des manufactures nationales était de conserver les bonnes traditions et de fournir, à de savants ingénieurs ou chimistes, les moyens de faire, pour le plus grand profit de l'industrie tout entière du pays, les travaux de laboratoire et les essais variés inaccessibles à la plupart des petits industriels.

Des indications précieuses sur la théorie et la pratique de la céramique et de la teinture, des perfectionnements apportés sans cesse aux procédés anciens, devaient sortir constamment de ces ateliers modèles, qui coûtent à l'État plus d'un million par an.

Malheureusement, ce séduisant programme ressemble peu à la réalité ; au lieu de guider l'industrie, ces manufactures, outillées pour des travaux où l'on considère plutôt le résultat à obtenir que le prix de revient, se gardent bien de divulguer ceux de leurs procédés qui sont vraiment intéressants, et font même concurrence à l'industrie privée en vendant leurs produits au public.

Bien que cette concurrence ne porte que sur

des articles de grand luxe et d'un prix fort élevé (1), elle n'en est pas moins sensible, pour que les fabricants de porcelaines et de tapisseries se voient ainsi privés de débouchés pour des œuvres qu'ils sauraient certainement produire s'ils étaient admis à contribuer, comme les manufactures de l'État, à l'ameublement et à la décoration des palais nationaux, aux cadeaux faits par le gouvernement aux souverains étrangers, etc.

Il paraît hors de doute que si l'on appliquait ces crédits considérables, ou tout au moins une partie, à des encouragements à l'industrie, les résultats seraient bien préférables à tous les points de vue.

Ce n'est pas ici le lieu d'entretenir les lecteurs de la *Revue Générale* de la manufacture de Sèvres (2); les Gobelins et Beauvais sont les seules qui nous intéressent.

Ces deux manufactures ont des attributions différentes : les Gobelins se sont réservé surtout les grands panneaux décoratifs avec figures, sujets mythologiques, historiques ou allégoriques, tandis qu'à Beauvais on s'occupe plutôt d'ameublement proprement dit, et de natures mortes telles que fleurs, fruits, vases, ornements divers.

La manufacture des Gobelins tire son nom de la famille Gobelin, famille de teinturiers originaire de Reims, qui vint à Paris au xve siècle, et y fonda, sur les bords de la Bièvre, un établissement, célèbre par son écarlate (3) et qui fut transformé, au commencement du xviie siècle, en manufacture royale de tapisserie. Cette manufacture royale avait été d'abord fondée à Fontainebleau, et transportée à Paris, dans l'hôpital de la Trinité, sous le règne de Henri II.

Fermée pendant la Ligue, elle fut reconstituée par Henri IV ; il fit venir de Flandre des ouvriers d'élite qui s'installèrent dans un couvent de Jésuites de la rue Saint-Antoine, puis dans les dépendances du palais des Tournelles, puis enfin, en 1603, dans l'établissement des Gobelins.

Sous Louis XIV, on fit l'acquisition de terrains avoisinants, on éleva de grands bâtiments destinés à loger le personnel et à agrandir les ateliers qui prirent le nom de *Manufacture royale des meubles de la Couronne*.

On ne se bornait pas, à cette époque, à la fabrication des tapisseries de haute et de basse lisse ; on y avait adjoint des ateliers de broderie, d'ébénisterie, de mosaïque et même d'orfèvrerie.

Charles Le Brun fut chargé de la direction générale, et c'est sur ses modèles que s'exécutaient les tapisseries aussi bien que les pièces d'orfèvrerie.

De toutes ces industries rassemblées, la tapisserie seule a survécu.

Je n'ai pas l'intention de faire ici l'histoire complète de la manufacture des Gobelins ; cette histoire a été faite supérieurement par M. A. Darcel, directeur du musée de Cluny, dans le long et intéressant article qu'il y a consacré dans le *Dictionnaire de l'industrie* de E. O. Lami.

Je passerai donc sur les événements divers dont la répercussion se fit sentir sur le sort de cet établissement, qui fut brûlé le 23 mai 1871, pendant la Commune. L'incendie, allumé dans les galeries d'exposition transformées en ambulances pendant le siège de Paris, détruisit une grande partie des tapisseries exposées, ainsi que celles qui étaient en magasin.

Presque tout ce qui était sur métier fut également consumé. On reprit les travaux au mois de juin, sous la direction provisoire de Chevreul, remplacé à la fin de la même année par M. Alfred Darcel.

L'atelier de teinture des Gobelins travaille pour les deux manufactures : les Gobelins, ainsi que la Savonnerie qui y est annexée depuis 1825, et Beauvais.

Chevreul est resté jusqu'à sa mort directeur des teintures, bien que, depuis 1843, M. Decaux ait exercé la direction effective avec le titre de sous-directeur, qui ne fut changé qu'en 1883 pour celui de directeur.

Depuis quelques années, M. Decaux s'est retiré pour prendre un repos bien gagné ; son successeur actuel est M. Ch.-Ed. Guignet, ancien élève de l'École polytechnique.

Il est bien peu de teinturiers français et même étrangers qui ne connaissent de nom la manufacture des Gobelins et qui ne désirent avoir l'occasion de visiter les ateliers de teinture d'où sortent les éléments constitutifs de tant de chefs-d'œuvre universellement admirés. Moi aussi j'ai eu l'ambition de pénétrer dans ce *sanctum sanctorum*, et il sera peut-être intéressant pour quelques-uns de mes confrères de savoir deux choses : comment j'ai pu y arriver, et ce que j'y ai vu.

En 1884, je me trouvais de passage à Paris, et je m'étais proposé de solliciter du célèbre « qui de droit » l'autorisation nécessaire.

Un ami bien informé — ils le sont tous à Paris — m'indiqua la direction des Beaux-Arts, rue de Valois, au Palais-Royal.

Après avoir été renvoyé de Caïphe à Pilate par un certain nombre d'huissiers et autres employés subalternes, j'arrivai au bureau d'un monsieur fort aimable, qui, sur ma requête et ma bonne mine, sortit d'un tiroir une enveloppe

(1) Une tapisserie des Gobelins vaut de 50 à 150 000 fr. Un ameublement de salon, tel que celui qui avait été fait pour M. Grévy, président de la République, vaut 250 000 francs, sans le montage, bien entendu.

(2) Voir, sur cette manufacture, l'intéressant ouvrage de M. Ch. Lauth, administrateur honoraire de Sèvres.

(3) Rabelais (*Pantagruel*, liv. II, chap. XXII) indique des causes plus que drolatiques à la célébrité de l'écarlate des Gobelins.

Je m'abstiendrai de reproduire ici cette fantaisie, me souvenant que, d'après Boileau,

. . Le lecteur français veut être respecté.

toute préparée qu'il me remit en me disant : « Voilà ! »

Je me confondis en remerciements, et aussitôt arrivé à l'abri des regards indiscrets, j'examinai avec émotion le contenu de la précieuse enveloppe, dans laquelle je devais trouver le « Sésame, ouvre-toi » ardemment convoité.

J'en avais bien plus que je n'en avais demandé : des cartes pour les Gobelins, pour la manufacture de Sèvres, pour le musée instrumental du Conservatoire national de musique et de déclamation, pour la Sainte-Chapelle, etc., etc. J'en passe, et des meilleures.

Celle qui m'intéressait le plus, imprimée sur fond vert clair, était ainsi conçue :

MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE & DES BEAUX-ARTS

BEAUX-ARTS.

Autorisation pour personnes de visiter la Manufacture Nationale des Gobelins et de la Savonnerie

Le Directeur des Beaux-Arts,

JOURS D'ENTRÉE

J'étais au comble de mes vœux ; je ne m'étonnais que d'une chose : c'était de la facilité excessive avec laquelle cette bienheureuse autorisation m'avait été octroyée. Et moi qui m'imaginais qu'il fallait pour cela la croix et la bannière, avec la protection d'un ministre, ou tout au moins d'un sénateur ou d'un député !

Nous étions au mardi ; dès le lendemain, par conséquent, je me rendis à la manufacture des Gobelins située, comme on sait, dans l'avenue qui porte son nom : précisons, au numéro 42.

Je remarquai tout d'abord que j'étais loin d'être le seul privilégié ; une quarantaine de personnes m'avaient devancé ; beaucoup de dames et de jeunes filles : des femmes et des filles de confrères, pensais-je naïvement.

Je montrai ma carte au premier gardien que je rencontrai, et qui me dit :

« Mais il n'y a pas besoin de cartes : c'est aujourd'hui jour de visite. »

? ? ! !

Craignant de paraître ridicule, provincial, ignorant des usages, je remis la jolie carte verte dans l'enveloppe protectrice — elle y est encore — et je suivis la foule.

Je vis d'abord, dans une grande galerie, de fort belles tapisseries anciennes et modernes auxquelles, je dois l'avouer, je n'accordai pas toute l'attention qu'elles méritent.

De là je passai, toujours porté par le courant, dans divers ateliers où des métiers aux formes bizarres montraient une chaîne tendue verticalement, dans laquelle des ouvriers, un peu distraits, comme bien on pense, par le va-et-vient des visiteurs, entassaient des fils de laine enroulés sur des bobines ou canettes en bois ; quelquefois ils mélangaient plusieurs fils ensemble avant de les fourrer dans ladite chaîne ; en même temps, ils regardaient attentivement des cartons peints placés auprès du métier. Ils n'avaient pas l'air de s'occuper grandement de leur travail qui, d'ailleurs, était à peu près aussi invisible pour eux que pour nous.

On nous apprit qu'il fallait des années pour faire un panneau de quelques mètres carrés — la production annuelle d'un ouvrier est d'environ un mètre carré, dont le prix de revient oscille entre 4 500 et 5 000 francs, — la tapisserie s'enroule au fur et à mesure de sa fabrication, et n'apparaît aux yeux du profane que lorsqu'elle est entièrement terminée.

Je compris que le métier mécanique à faire les tapisseries des Gobelins n'est pas encore à la veille d'être inventé : plusieurs des métiers encore en usage datent du règne de Louis XIV.

Après avoir admiré la patience des artistes tapissiers, je constatai, toujours en suivant la troupe de visiteurs, ou plutôt de visiteuses, l'élément féminin étant décidément en majorité, je constatai, dis-je, que tous se dirigeaient vers la sortie.

Et l'atelier de teinture ?

Je m'adressai à un gardien, à la poitrine copieusement décorée, et je lui demandai de vouloir bien m'indiquer où se trouvait la célèbre teinturerie des Gobelins.

« La teinturerie, monsieur, mais vous n'y pensez pas ! jamais on ne visite la teinturerie ! Vous auriez de l'eau « jusque-là », et d'ailleurs, rien n'est disposé pour y admettre le public. »

J'essayai de faire comprendre au vieux brave que je n'étais pas du « public » ordinaire ; que la teinturerie m'intéressait d'une façon toute spéciale, puisque moi-même je dirigeais un atelier du même genre, *si parva licet*... Bref, je lui exposai toutes les raisons que je croyais convaincantes. Il me répondit poliment, mais d'une voix ferme :

« Je ne vous dis pas le contraire, *mais on ne la visite pas.* »

Ces derniers mots étaient soulignés dans sa bouche comme ci-dessus. Je n'avais qu'à m'incliner devant une consigne formelle, habitué que je suis à les respecter, quelles qu'elles soient, et je partis, la mort dans l'âme.

J'en avais fait mon deuil, lorsque, deux ans après, habitant alors Paris, je me trouvai chargé par mon excellent Maître, qui s'occupait à cette époque de travaux justement estimés sur la théorie des couleurs, de demander à M. Decaux, directeur des teintures aux Gobelins, et qui s'occupait des mêmes questions, un certain nombre de renseignements. Les deux savants désiraient marcher d'accord, et se communiquaient fréquemment le résultat de leurs recherches.

Comme ils ne pouvaient ni l'un ni l'autre se

déplacer facilement, c'est à moi qu'avait été confiée l'agréable mission de leur servir de trait d'union.

Je n'ai pas besoin d'insister sur la joie que je ressentis à l'idée de pénétrer enfin par la grande porte dans ces lieux jusqu'alors inaccessibles.

Bien que le jour où je me présentai ne fût pas « jour de visite », le nom de M. Decaux me servit de laissez-passer plus efficace que toutes les cartes de la Direction des Beaux-Arts.

Sur l'indication du concierge, je trouvai facilement le laboratoire et le bureau, situés tout droit au fond de la cour, au premier étage. M. Decaux s'y trouvait, et je reçus le plus aimable accueil de ce vieillard sympathique, qui depuis plus de quarante ans était le dévoué collaborateur de Chevreul.

Quand je dis *collaborateur*, c'est une manière de parler, car Chevreul, depuis de longues années, ne faisait que de rares apparitions aux Gobelins, dont il laissait toute la charge à son second, se contentant d'en recueillir les produits matériels et moraux. Pour traduire en langage vulgaire cette situation, ce n'est que cette année-là (1886) que M. Decaux atteignit son « maréchalat » représenté par quatre mille francs d'appointements annuels, alors que depuis 1845 ils se montaient à la somme totale de deux mille cinq cents francs, juste ce que gagne un « rat-de-cave » connaissant les quatre règles de l'arithmétique (1). Il est vrai que M. Decaux était ingénieur des arts et manufactures, sorti brillamment de l'École centrale.

Il est difficile de rencontrer une personne dont la conversation soit aussi captivante que celle de M. Decaux. Placé, par sa position, au milieu de toutes les notabilités scientifiques et autres, lui-même chimiste de haute valeur, aux connaissances encyclopédiques, c'était une véritable bonne fortune que d'avoir l'occasion de passer avec lui quelques heures, trop vite écoulées.

Que de faits intéressants, que d'anecdotes souvent amusantes. Grâce à son obligeance, je pus contempler les célèbres *cercles chromatiques* imaginés par Chevreul, et représentant les quatorze mille quatre cents couleurs dans lesquelles le coloriste le plus exigeant peut trouver à garnir sa palette.

Il me fit voir aussi le résultat de ses propres travaux sur la solidité des couleurs. Toutes les matières colorantes sans exception, naturelles ou artificielles, employées dans la peinture, la teinture, l'impression, etc., ont été soumises à l'action de la lumière, dans toutes les conditions possibles : à l'air, sous verre, dans le vide, dans des atmosphères diverses. Il venait de recevoir et de classer plusieurs milliers d'échantillons exposés à l'action continue de la lumière électrique à courte distance, et il y avait trouvé l'objet de remarques des plus intéressantes.

Il voulut bien aussi me remettre une brochure, publiée quelque temps auparavant par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, et dans laquelle il donne de précieux conseils pour l'étude théorique et pratique de la teinture (1).

Ah ! s'il avait été maître d'agir suivant ses idées ! Quelle belle et bonne école de teinture nous eussions eue aux Gobelins, ramenés à leur véritable destination !

Le laboratoire de teinture était loin de répondre à l'idée que je m'en étais faite. Une grande salle et une grande table ; des armoires vitrées pleines de produits divers, plus ou moins tinctoriaux — plutôt moins — et dans un coin une cheminée de travail dont la hotte était recouverte d'une couche de poussière remontant à une époque reculée. Une inscription faite avec le doigt portait ces mots, en grandes lettres moulées :

POUSSIÈRE A ENLEVER

puis, plus bas, une addition paraissant se rattacher aux temps modernes, et qui ne devait guère avoir plus de six mois de date :

POUR SUR !!!

Je demandai l'explication de ces « gravures » d'un genre peu connu. Il me fut répondu que le laboratoire possédait bien un garçon y attaché, mais que ce fonctionnaire, se considérant comme réservé exclusivement à la personne de M. Chevreul, dont le laboratoire et le bureau se trouvaient au rez-de-chaussée, refusait de monter au premier étage, sa consigne étant de se tenir aux ordres de son seul et unique chef, bien que celui-ci, depuis une bonne quinzaine d'années, eût cessé tout travail à la manufacture. C'est le cas de dire, toujours avec défunt Boileau :

Le vrai peut quelquefois n'être pas vraisemblable.

Et c'est peut-être aussi le lieu d'affirmer que *rien* dans le présent récit n'est exagéré en quoi que ce soit.

Pas de conduite d'eau dans le laboratoire. Sur la table, une grande bouteille en verre vert

(1) Les traitements du personnel des Gobelins sont les suivants :

Administrateur.....	10.000 francs.
Directeur des teintures.	4.000 —
Agent-comptable.....	6.500 —
Garde-magasin.....	4.000 —
Chefs d'atelier.....	4.000 à 5.000 —
Sous-chefs.....	3.300 à 4.000 —
Ouvriers.....	1.600 à 3.200 —
Apprentis.....	900 à 1.500 —
Gardiens.....	1.200 à 1.600 —

Presque tous sont logés à l'établissement.

Les sommes ci-dessus subissent la retenue ordinaire qui donne droit, après quarante ans de services, à une retraite égale aux deux tiers du traitement d'activité.

(1) Cette brochure a été reproduite en entier dans la *Chimie des Teinturiers* de mon collaborateur et ami M. O. Piequet.

d'une quinzaine de litres, avec ces mots peints à l'encre grasse :

Protoxydum hydrogenii.

J'en conclus que c'était là le réservoir d'eau, et j'étais dans le vrai.

On ne faisait d'ailleurs que peu ou point de teinture dans ce laboratoire : la principale occupation des préparateurs consistait à confectionner les photographies, d'ailleurs fort bien faites, des tapisseries sortant de la manufacture. J'en feuilletai la collection avec un vif intérêt, regrettant que la photographie des couleurs, qui trouverait là une application tout indiquée, ne fût pas encore inventée.

Je profitai d'un moment qui me parut propice pour demander à M. Decaux de visiter l'atelier de teinture.

La teinture ! oh ! ce n'est guère intéressant, et, vous savez, c'est toujours plein d'eau. Vous en auriez jusque-là ! »

Et, d'un geste vague et indéterminé, il me montrait, sur sa propre personne, un endroit que la pénombre m'empêchait d'apprécier exactement, mais qui me parut situé plutôt au-dessus qu'au-dessous du genou.

J'insistai poliment, affirmant que j'en avais vu bien d'autres, mais je m'inclinai par discrétion en remarquant le soin que prit mon aimable interlocuteur à changer de conversation.

J'étais légèrement penaud ; mes lecteurs le comprendront aisément. A une seconde visite, à une troisième, je ne fus pas plus heureux dans mes tentatives.

Enfin, je résolus d'en avoir le cœur net, et j'usai d'un subterfuge que mon éminent collègue voudra bien me pardonner, si jamais ces lignes tombent sous ses yeux.

Je savais, par M. Decaux lui-même, qu'il allait assister tous les lundis après midi à la séance de l'Académie des sciences ; je savais aussi que le contremaître de teinture s'appelait M. Courtot.

Je me présentai donc un lundi après midi aux Gobelins, et je demandai comme d'habitude au concierge à aller voir M. Decaux. On me dit naturellement qu'il n'y était pas, mais je répondis que M. Courtot ferait tout aussi bien mon affaire.

On me laissa passer, et je me dirigeai tout droit où mon « flair de chimiste » — si j'ose dénaturer à mon profit une expression devenue depuis célèbre — m'indiquait que devait être située la teinture, c'est-à-dire non loin du laboratoire, et dans la partie la plus basse de l'établissement.

Pour être sûr de ne pas me tromper, je m'adressai à un vieux brave homme qui, assis devant une porte, cousait des seaux en toile vraisemblablement destinés à l'extinction des incendies. Il m'indiqua la porte même vers laquelle l'instinct m'appelait, et trouva, en même temps, moyen de m'apprendre en termes discrets qu'il était le « garçon » de M. Chevreul, et que c'était pure bonté de sa part s'il condescendait à me donner un renseignement qui était en dehors de ses attributions.

J'ai toujours aimé à m'instruire, et je fus heureux de profiter de l'occasion pour amadouer ce cerbère malgré lui, m'extasiant devant la perfection de son travail, dont je ne saisissais pas exactement le but en ce lieu. Il m'expliqua alors que son service lui laissait des loisirs qu'il mettait à profit du mieux qu'il pouvait. En arrivant, il époussetait le bureau et la salle de cours de M. Chevreul, ce qui lui prenait un petit quart d'heure. Le reste du temps était employé à améliorer ses moyens d'existence...

Il me fit voir la salle de cours de Chevreul, petit amphithéâtre où une trentaine d'auditeurs pouvaient tenir facilement. Au temps où le Maître professait, c'est-à-dire avant la guerre, ces cours étaient assez suivis : depuis plus de quinze ans, par conséquent, la salle ne servait plus à rien, bien que le vieux serviteur l'époussetât quotidiennement avec le plus grand soin.

Après avoir accompli ce pèlerinage, j'allai frapper à la porte indiquée, suivi du regard par le garçon de laboratoire stupéfié qu'on pût avoir la fantaisie d'aller visiter un atelier où l'on a de l'eau « jusque-là ».

On m'ouvrit.

— Monsieur Courtot ? demandai-je.

— C'est moi, monsieur, tout à votre service.

Je pouvais difficilement tomber mieux... M. Courtot, dont les traits ont été popularisés par un tableau célèbre, est certainement le meilleur homme que l'on puisse imaginer (1). A son accent comtois, j'eus bientôt fait de le reconnaître pour un « pays » et je lui expliquai le but de ma visite : M. Decaux étant absent, je m'adressais à lui dans l'espoir qu'il voudrait bien remplacer son chef. J'avais depuis longtemps le désir de contempler l'atelier de teinture des Gobelins, et les multiples occupations dudit chef l'avaient seules empêché de m'en faire les honneurs...

M. Courtot se mit à ma disposition avec la plus aimable obligeance, et je pénétrai à sa suite dans le sanctuaire de la teinture. J'éprouvai tout d'abord une désillusion. Je m'attendais à voir un grand et bel atelier, muni de tous les perfectionnements que comporte la science moderne, et je me trouvais dans une salle aux dimensions exiguës, éclairée d'un seul côté et contenant quatre ou cinq chaudières rectangulaires, chauffées directement au bois. Je compris alors l'utilité d'une ample provision de rondins de charme que j'avais pu voir dans la pièce qui précédait la teinturerie.

(1) M. Courtot a pris sa retraite l'an dernier, et a reçu en même temps la croix de la Légion d'honneur, demandée pour lui par la Grande Chancellerie. Cette juste récompense a été saluée avec joie par tous ceux qui ont connu l'excellent contremaître.

Comme je m'étonnais que l'on n'eût pas installé le chauffage à la vapeur, avec un générateur unique, beaucoup plus commode et certainement plus économique, mon aimable guide m'expliqua que, bien au contraire, il était plus avantageux de chauffer chaque chaudière « individuellement ». Un générateur exigerait un chauffeur, lequel chauffeur serait obligé de venir au moins une heure avant ses camarades, ce qui serait contraire à l'égalité.

En outre, comme il est fort rare que toutes les chaudières fonctionnent en même temps, il arriverait souvent que le générateur de vapeur aurait à alimenter une seule chaudière.

Enfin, argument décisif devant lequel tous les autres s'effacent, il faudrait des crédits que personne n'oserait demander, car la réponse de l'Administration supérieure serait toute prête : « Il y a près de trois cents ans que l'on marche ainsi ; êtes-vous donc moins habiles que vos prédécesseurs ? »

Il n'y avait aucune objection à faire à des raisons aussi convaincantes que celles-là ; aussi m'abstins-je d'en formuler.

Je remarquai aussi la propreté extrême du local. Malgré la légende, il n'y avait pas la moindre goutte d'eau sur le sol...

Les chaudières de teinture, de dimensions diverses, la plus grande pouvant servir à teindre 10 kilogrammes de laine, sont en cuivre rouge, sauf celle qui est destinée à teindre le célèbre « écarlate des Gobelins » à la cochenille : cette chaudière est en étain massif, avec un fond d'environ 10 centimètres d'épaisseur. Des chaudières plus petites servent à teindre des écheveaux isolés. Le matériel est complété par quelques chevalets ou tréteaux servant à *abattre* les laines avant et après la teinture, et par les accessoires en usage partout : bâtons, cassins, etc.

On croit généralement, et je le croyais comme tout le monde, que les teintures se font aux Gobelins en suivant exactement une marche fixe, établie une fois pour toutes. Il n'en est rien, et toutes les teintes se font par additions successives de colorants, ce qui se justifie d'ailleurs par la grande variété de nuances et par le genre spécial de travail imposé.

« J'ai souvent entendu dire, me disait M. Courtot, que la grande exactitude à laquelle nous arrivons était due aux procédés de M. Chevreul, et que nous avions ici une balance pesant « à « un cheveu près ». Or, comme vous pouvez vous en assurer, nous n'avons même pas de balance du tout ».

C'était vrai. Ce l'est peut-être encore aujourd'hui.

Le noir, l'écarlate, se font toujours d'après la même formule, mais on mesure plutôt qu'on ne pèse, et les ouvriers ont, il faut en convenir, une grande habitude de leur travail. Ce travail exige une attention constante et des soins particuliers.

Pour chaque nuance quelconque demandée par la direction des Gobelins ou de Beauvais, il faut reproduire non seulement le type remis, mais une *gamme* complète, allant du déblanchi presque blanc au ton le plus foncé, presque noir. Ces gammes comprennent au moins vingt ou vingt-quatre tons, mais souvent aussi quarante et même plus. J'ai vu des gammes de bleu de cuve de soixante tons. C'est absolument parfait. Lorsqu'une gamme est prête, on la place en ligne ; on teint rarement plus d'un écheveau par ton. La différence entre un écheveau et le suivant est quelquefois tellement faible qu'il est nécessaire de les intervertir pour s'en rendre compte.

En général, on fait les gammes en commençant par la nuance la plus foncée, et on continue à teindre les tons successifs dans le même bain qui va en s'affaiblissant de plus en plus et s'épuise même complètement. L'ouvrier, guidé par le contremaître, dont le coup d'œil est infaillible, modifie au besoin les éléments du bain de teinture afin d'éviter qu'une nuance ne sorte de la gamme, et ne constitue un « faux ton ». C'est dans les bleus surtout qu'il est utile de veiller à cet inconvénient. On sait, en effet, que plus un bleu est clair, et plus il paraît vert. Je n'insisterai pas sur ces questions, qui ont été supérieurement traitées par M. A. Rosenstiehl, dans ses ouvrages sur la *Science de la couleur*.

Les procédés de teinture des Gobelins ont été peu modifiés depuis la fondation de l'établissement.

Cela tient à plusieurs causes :

Les couleurs doivent être, avant tout, aussi solides que possible à l'air et à la lumière. On est donc, de ce chef, forcément limité dans le nombre des matières colorantes employables, Ensuite, comme les tapisseries restent souvent des années sur le métier, les réassortiments doivent être faits avec les mêmes éléments que les couleurs qui ont servi à commencer le travail ; cela porte à simplifier autant que possible la marche de la teinture, et exclut presque complètement l'étude pratique de procédés nouveaux, les mises de teinture chevauchant presque toujours l'une sur l'autre.

Le prix de revient, d'une importance capitale dans l'industrie privée, est presque ici « quantité négligeable » ; on conçoit aisément qu'une différence de quelques francs et même de quelques centaines de francs sur la teinture a peu d'influence sur le prix total d'un panneau de tapisserie dont la valeur se chiffre par dizaines de mille francs. On recherche avant tout le résultat artistique, et cela explique pourquoi la teinture des Gobelins ne saurait servir de modèle aux industriels, si ce n'est dans les procédés généraux de production des couleurs grand teint.

Les matières colorantes employées presque exclusivement sont :

L'indigo.

La cochenille.
La garance.
La gaude.

On emploie aussi en très petites quantités, pour donner plus de vivacité à certaines nuances et échantillonner plus facilement, du carmin d'indigo et quelquefois de l'orseille.

L'orangé 2 Poirrier donne également, d'après les essais de M. Decaux, des nuances dont la résistance à la lumière peut être comparée à celle de la cochenille.

Les bleus au prussiate ont aussi une place assez importante à cause de leur solidité à l'air. Qu'il me soit permis, à ce propos, de rapporter ici une jolie anecdote que je tiens de M. Decaux :

« Lorsque M. Charles Lauth, à qui la teinture et l'impression doivent de si importantes découvertes, était administrateur de la manufacture de porcelaines de Sèvres, il se plaignait, avec juste raison, du peu de solidité des couleurs du drapeau tricolore qui orne, comme chacun le sait, le point culminant de la manufacture. Il vint trouver M. Decaux pour le prier de vouloir bien lui faire teindre en couleurs grand teint de l'étamine destinée à renouveler le pavillon national. M. Decaux s'y prêta de bonne grâce, et lui promit des couleurs qui résisteraient, autant que possible, aux intempéries.

« — Et quelles seront ces couleurs solides? demanda l'éminent chimiste alsacien.

« — Ce que l'on peut faire de mieux ; du rouge à la cochenille, et du bleu au prussiate.

« — Comment! du bleu de Prusse à un drapeau français! Jamais de la vie! Faites-moi de l'indigo. »

C'est avec la plus extrême prudence que l'on doit chercher à modifier des procédés qui ont en somme donné, jusqu'à présent, entière satisfaction. Je ne voudrais pas ouvrir à nouveau une plaie à peine fermée, mais beaucoup de mes collègues ont certainement entendu parler des résultats déplorables d'innovations récentes, qui n'avaient pas été précédées d'études suffisantes, ainsi qu'on peut tout au moins le supposer.

Les mordants employés aux Gobelins sont aussi peu variés que les matières colorantes : l'alun, le tartre et le sel d'étain servent pour la plupart des couleurs.

Lorsque les couleurs composées renferment du bleu, on donne le *pied* nécessaire à la cuve à indigo; on mordance ensuite à l'alun et au tartre, et on teint avec la garance, la cochenille, la gaude, jusqu'à ce que l'on obtienne la nuance désirée.

Les nuances rabattues sont ternies au moyen du *bouillon de noir*, préparé au fer et à la noix de galle; les noirs se font au campêche, et les gris par le mélange des couleurs primitives, rouge, bleu et jaune.

Il y a à peine sept ou huit ouvriers à la teinturerie; on les recrute parmi les teinturiers de laine des établissements privés. Une fois admis à demeurer à la manufacture, ils deviennent de véritables fonctionnaires, reçoivent un traitement annuel de quatorze à seize cents francs, et sont logés aux Gobelins dans des petites maisons avec jardinets, avec les accessoires d'usage. Ils ont droit à une retraite, comme je l'ai indiqué plus haut, et sont traités paternellement. Ils ne travaillent qu'au jour, et ne m'ont pas paru surmenés. Leurs enfants jouissent de faveurs spéciales, et peuvent entrer dans les écoles de dessin et autres annexées aux Gobelins : ils trouvent là le moyen de s'assurer une position tranquille sinon brillante, et concourent, avec les enfants des tapissiers proprement dits, au recrutement du personnel.

Il est bien entendu que l'on n'admet que des ouvriers d'excellente conduite; ils sortent peu, et doivent rentrer le soir à dix heures, à moins d'avoir une permission du directeur, permission qui d'ailleurs ne leur est jamais refusée.

Voilà donc terminée cette visite, intéressante malgré tout.

Je ne vois guère d'autres réflexions à en tirer que celles que j'exposais en commençant. La teinturerie des Gobelins répond, sans le moindre doute, aux besoins des deux manufactures auxquelles elle est attachée, mais les services qu'elle rend à l'industrie française sont absolument nuls.

Que devrait-elle être, que devrait-elle faire pour se rendre utile? Voici mon humble avis, qui sera peut-être partagé par un certain nombre de lecteurs :

Le directeur des teintures, dont le poste est peu absorbant, devrait être chargé d'un cours de chimie appliquée aux matières colorantes et à tous leurs emplois. Le local est tout installé depuis longtemps et il n'y aurait aucune dépense importante à faire. On admettrait à ce cours les teinturiers déjà pratiquants et les jeunes gens se destinant à la teinture. Pour ces derniers, un concours d'entrée en limiterait le nombre aux places disponibles.

Aux ateliers actuellement existants seraient ajoutées la teinture de la soie et du coton, peu développées jusqu'à ce jour dans l'établissement, et même l'impression.

Des concours de sortie, avec diplômes ou certificats d'études, suivant le classement, termineraient les études, dont la durée pourrait être fixée à deux ans. Comme partie principale de l'enseignement pratique, je ne verrais aucun inconvénient à ce que l'on étudiât tout particulièrement la teinture en nuances solides, spécialité de l'établissement.

Les merveilleuses collections des Gobelins, tant comme teinture que comme applications, fourniraient un sujet d'études inépuisable; les imitations au moyen des colorants nouveaux, que l'on aurait l'occasion d'examiner sous tous les rapports, habitueraient les élèves à approfondir les questions dont ils s'occupent, et j'ai la conviction que l'on pourrait former là une pépi-

nière de chefs d'atelier qui rendraient à notre si belle industrie des services considérables.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 8 décembre 1897.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Brandt, Delaharpe, Galland, Grandmougin, Jaquet, Kopp, Nœlting, Romann, H. Schmid, Cam. Schœn, Stamm, Weiss, Wehrlin, Freyss; total : quinze membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. le secrétaire donne lecture du rapport à l'appui de la demande de prix à décerner à M. Horace Kœchlin, élaboré par la commission nommée à ce sujet dans la dernière séance. Le comité en approuve les termes et en demande l'impression au Bulletin.

M. Alb. Scheurer présente un aperçu historique sur le blanchiment du coton et sur les origines du blanchiment au sel de soude, et démontre, par l'analyse chronologique des diverses phases du blanchiment du coton, que la création du procédé au sel de soude est due principalement à M. Scheurer-Rott et constitue le fait le plus considérable qui se soit produit dans l'industrie du blanchiment, parce qu'avant son apparition on ne savait pas blanchir, et qu'il marque la date précise de la première intervention de la science dans la nature et la succession des opérations. — Le comité demande l'impression de ce mémoire au Bulletin.

M. Alb. Scheurer lit un travail qu'il a fait en collaboration avec M. Brylinski, sur le blanchiment des tissus de coton en quatre heures, à la température de 140°, sans circulation. — L'impression de cette étude est demandée par le comité.

M. le secrétaire donne lecture d'une analyse faite par M. Brylinski de la méthode de dosage d'indigo proposée par M. J. Brandt. Le dosage de l'indigo par extraction à l'aniline est entaché de deux causes d'erreur notables agissant sans compensation en sens inverse : destruction partielle de l'indigo extrait au sein de l'aniline bouillante, due à la température élevée de ce liquide, et impossibilité d'éliminer l'aniline interposée dans les cristaux d'indigo par lavage à l'acide, l'eau et l'alcool. Partant de ces faits, l'auteur propose de doser l'indigo par extraction à l'acide acétique cristallisé bouillant. Les résultats de différents dosages et vérifications, faits d'après cette méthode, sont absolument concluants et démontrent la parfaite exactitude que donne ce procédé. — Le comité demandera l'impression de ce travail au Bulletin.

M. F.-Bernhardt, de Zittau, demande l'appui de la Société industrielle, dans une attaque en nullité du brevet allemand n° 85368, de Robert Deissler, à Treptow-Berlin, concernant le gaufrage mécanique de tissus de coton, procédé destiné à leur donner l'aspect de la soie. — Le comité, après avoir pris connaissance des pièces, renvoie la question à l'étude de M. Jaquet.

M. Grandmougin lit une note d'addition de MM. Bloch et Zeidler, de Guntramsdorf, au procédé d'enlevage rouge paranitraniline et blanc sur indigo. — Cette note sera jointe au mémoire, renvoyé dans la dernière séance à l'examen de M. Grandmougin.

M. Romann décrit une réserve au tannin pour couleur azoïque. On imprime, pour le blanc, une couleur au tannin renfermant environ 250 gr. par litre ; pour les enluminages, on l'additionne de colorants basiques, vaporise une heure, plaque à l'envers au β-naphtol alcalin, passe en bain de diazo pour développer le rouge, lave, savonne et chlore, si c'est nécessaire. Ces mêmes couleurs réservent aussi le noir d'aniline plaqué à l'envers, il convient toutefois, dans ce cas, de les additionner de 60 gr. de sulfocyanate de potassium. Quoique moins expéditive que les procédés connus jusqu'à ce jour, cette fabrication a l'avantage de donner des couleurs d'enluminage solides. — Le comité demande l'impression de ce travail, accompagné d'échantillons, au Bulletin.

M. Freyss lit une lettre de M. le Dr Hepp, qui, à l'appui de pièces justificatives, déclare que la priorité de la constatation de l'action antipyrétique de l'acétanilide revient à MM. Cahn et Hepp.

La lettre suivante, de M. Kopp, clot l'incident. Cette lettre est arrivée après la séance du comité.

« Strasbourg, 10 décembre 1897.

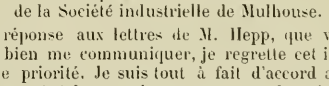
« Monsieur le président du comité de chimie
de la Société industrielle de Mulhouse.

« En réponse aux lettres de M. Hepp, que vous voulez bien me communiquer, je regrette cet incident de priorité. Je suis tout à fait d'accord avec MM. Hepp et Cahn pour leur reconnaître la priorité de l'étude de l'action antipyrétique de l'antifébrine ; mon pli cacheté n'avait en ce moment pour but que de relater comment cette étude avait été entreprise. Je vous prie, Monsieur, de vouloir retirer mon pli n° 472, et de recevoir l'assurance de ma considération distinguée.

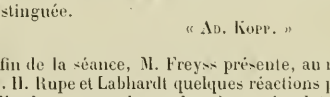
« Ad. Kopp. »

A la fin de la séance, M. Freyss présente, au nom de MM. H. Rupe et Labhardt quelques réactions pour lesquelles les auteurs demandent à prendre date.

Étude de quelques nouveaux dérivés de la phénylhydrazine. — I. En faisant réagir sur la phénylsemicarbazide une molécule d'éther chlorocarbonique, on obtient un composé qui possède, d'après l'analyse, la constitution suivante :

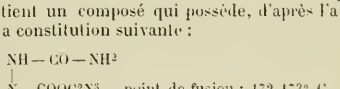


Si l'on traite ce corps par un alcali, caustique ou carbonaté, il se forme un dioxytriazol :



Ce produit paraît être identique avec la phénylurazol de Pinner (*Berliner Berichte*, *XX*, *3372*).

II. Un composé de la constitution :



éther de l'acide α-β-phénylhydrazinedicarbonique se

forme par la réaction de l'éther chlorocarbonique sur l'éther de l'acide β-phénylhydrazinecarbonique ; point de fusion : 20-30° C. Nous nous réservons l'étude des propriétés et réactions de ce corps.

III. Le chlorure de l'acide diphénylcarbamique $Cl\text{-}CO\text{-}N\ C^6H^{\cdot 2}$ donne, avec l'acétylphénylhydrazine, un dérivé de la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} NH-CO-CH^3 \\ | \\ N-CO-N\ C^6H^{5,2} \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

La séance est levée à 7 h. 40.

137

REVUE DES JOURNAUX

Par MM. DEMONGET et VAN CAULAERT.

Sur quelques réactions des dérivés nitrés de l'alizarine et leur application à l'impression. — Voici le résumé de la note de M. Jules Brandt, publiée dans le numéro de sept.-nov. du BULLETIN DE LA SOC. IND. DE MULHOUSE.

Trois dérivés nitrés de l'alizarine et des purpurines sont dans le commerce : 1° La β-nitroalizarine (*orangé d'alizarine A*) ; 2° l'α-nitroalizarine (*brun d'alizarine B.*) et 3° la β-nitroflavopurpurine (*orangé d'alizarine G M.*). Le 1er de ces corps est employé depuis longtemps (Stann, *B. M.* p. 877, p. 22). Le 3e donne des résultats analogues au précédent, les nuances étant plus jaunes. L'α-nitroalizarine a été moins étudiée.

Sur aluminium, en présence de calcium, l'orangé obtenu par teinture est plus brun que ceux de l'isomère β, il est vif et supporte bien un savonnage énergique ; sur chrome, on obtient des nuances fraises analogues à celles des purpurines. Les couleurs vapeur, sur l'un ou l'autre des mordants précédents, sont plus ternes qu'en teinture. Cela vient probablement d'une légère réduction que l'on évite par la présence d'un oxydant comme un chlorate.

Cette fois la réduction sur tissu a permis à M. Brandt d'obtenir certains effets avec les nitroalizarines appliquées sur tissu. La β-nitroalizarine réduite forme le *marron d'alizarine*. Il suffit d'imprimer, sur tissu teint en orangé d'alizarine, de l'acétate stanneux ou du sel d'étain (100 gr. par litre) neutralisé par de l'acétate sodique, et de vaporiser 3' ; on a une conversion brune sur orangé. Les conversions sur chrome ou sur couleur vapeur ne présentent guère d'intérêt.

La β-nitroflavopurpurine donne des résultats semblables. Par contre, l'α-nitroalizarine fournit des effets de violet très curieux et qui ne sont pas sans intérêt. L'α-amino-alizarine (*grenat d'alizarine B. M.*, *alizarine Cardinal By*) s'obtient, sur tissu, en imprimant une conversion au sel d'étain, vaporisant 3', dégommant en craie, lavant et savonnant à 50° C. Pour varier, on peut teindre en α-nitroalizarine un mordant imprimé, et convertir ensuite en grenat par le sel d'étain ou nuancer avec d'autres matières colorantes tirant sur mordant d'aluminium.

Sur chrome, on arrive à une conversion violet sur fraise.

Les conversions sur couleurs vapeur sont plus ternes et, par conséquent, moins intéressantes.

Chimie des matières colorantes artificielles de MM. SEYEWETZ et SISLEY. — Sur le rapport de M. Grandmougin (*Bulletin*, sept.-nov. 97, p. 387), la Société industrielle de Mulhouse décerne à cet ouvrage une médaille d'argent.

Indigo synthétique et végétal. — Dans la CHEMIKER ZEITUNG du 1er déc., M. Carl Bucher répond à l'article que nous avons reproduit dans notre dernier numéro (1). Voici en quels termes il s'exprime :

« Votre très estimé journal contient, sous le titre *Indigo synthétique et végétal*, un article qui m'engage à vous prier de donner l'hospitalité aux lignes suivantes :

« Lorsque la formule exacte $C^{16}H^{10}N^2O^2$ a été établie, c'en fut fait du sort de l'indigo naturel et nous pouvons bien considérer aujourd'hui comme couronnés de succès les nombreux efforts accomplis dans le but d'obtenir ce colorant par voie synthétique.

« La B. A. S. F. apporte sur le marché, avec son « indigo pur », un produit pouvant enfin, grâce à son prix, concurrencer l'indigo végétal. On ne pouvait guère espérer trouver mieux qu'une indigotine pure, pratiquement utilisable, d'autant plus que la constitution du rouge d'indigo et des autres produits extractifs indifférents est encore jusqu'ici inconnue. Il va de soi que les protéinates, qui eux aussi ne sont pas encore approfondis, ne peuvent être incorporés au nouveau produit, mais cela diminuera les difficultés pour le chimiste-teinturier.

« Le rouge d'indigo et la colle d'indigo agissent — et c'est la conséquence de leur nature même — d'une façon toute différente sur le bleu d'indigo. Il ne faut pas méconnaître assurément l'importance, au point de vue teinture, du rouge d'indigo qui influe plutôt sur le ton que sur la solidité de la couleur, mais elle ne doit pas non plus, comme dans le cas présent, être exagérée. Comme pour toutes les couleurs par oxydation, l'indigo non développé, qui se trouve ici réduit en blanc d'indigo bien soluble, pénètre la fibre pendant l'opération de teinture et se dépose à l'oxydation aux parties humectées, favorisé probablement par le rouge d'indigo, mais celui-ci ne le *fixe* pas d'une façon plus complète. Par contre, la colle d'indigo, qu'on suppose un corps blanc d'œuf soluble, agit par fixation lorsqu'elle enveloppe le colorant à l'état de coagulation. Nous voyons donc, par ceci, que les deux produits qui n'ont pu être incorporés à l' « indigo pur » sont susceptibles d'être remplacés sans difficulté, et la pratique devait, en effet, en trouver bientôt le moyen. L'addition de sulforicinate que la B. A. S. F. propose, a principalement pour but de faire absorber plus rapidement la solution colorante par le tissu.

« Je n'ai envisagé jusqu'ici que la cuve froide, mais je crois pouvoir dire qu'en employant l'« indigo pur » pour la cuve chaude, ce nouveau produit semble justement appelé à prendre la place, dans la teinture de la laine, des autres colorants du goudron qui avaient fait délaisser la cuve et à conquérir de nouveau le champ si vaste autrefois. La teneur en rouge d'indigo est loin de jouer ici le rôle qu'il a dans la teinture du coton, et il peut être aussi plus facilement remplacé. La colle d'indigo, qui peut bien favoriser la fermentation dans la cuve, n'exerce autrement aucune influence. Les deux cuves donnaient lieu jusqu'alors à des pertes importantes dues, soit aux sédiments de cuves, soit à une conduite rendue plus difficile par la composition variable du produit naturel. Avec l' « indigo pur », le con-

(1) *Rev. gén. des mat. col.*, 1, p. 388.

trôle se trouve simplifié, le travail sera plus réglé et plus rationnel et le petit teinturier n'aura plus à craindre, en faisant ses achats, de « tomber mal ». Les grands teinturiers non plus ne connaîtront plus ces pertes de temps qu'ils éprouvaient à analyser l'indigo avant son emploi. L' « indigo pur » s'est déjà acquis de nombreux partisans dans l'impression par ce seul motif qu'il est un corps pur, typique; il permet d'obtenir des rongeages et réserves plus nets et la transformation en isatine s'effectue plus facilement.

« Les autres avantages du nouveau produit sont trop apparents pour qu'il soit besoin de les commenter, et il est certain que personne ne sera arrêté de faire des essais en grand par la différence de prix apparente. Nous ne pouvons que souhaiter à l' « indigo synthétique » le même succès colossal que l'alizarine a obtenu dans la teinture en garance (1).

« Le commerce doit tellement aux colorants artificiels, les plus remarquables facteurs de développement qu'on ne voit guère comment on peut soulever une objection au point de vue économique. »

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

BREVETS ANGLAIS

BREVETS ACCEPTÉS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Prépar. des ac. o.-sulfotoluène et o.-sulfobenzoïque par oxydation de l'o.-thiocrésol** *Hauff* (E. P. 10810, 30 avril-6 nov. 97). Voy. B. F. *R. M. C.*, I, 326.

Prépar. d'α-naphtylamine sous une forme stable et facilement diazotable *Meister* (E. P. 1320, 18 janv.-13 nov. 97). Voy. *R. M. C.*, I, 197, B. F. 263336.

Perfectionn. à la prépar. de l'alcool éthylique *E. Zdarek, Vienne* (E. P. 21878, 24 sept.-20 nov. 97).

On transforme la cellulose, le bois en un produit fermentescible par l'action de H^2SO^4 ou SO^4+NO^4H à 130°-170° C. On détruit les substances qui empêcheraient la fermentation (ac. acétique, lévulique, substances empyreumatiques) par une addition d'ac. nitrique suivie de neutralisation de H^2SO^4 seulement par la CaO et d'ébullition pour chasser les ac. volatils et les substances empyreumatiques. On peut également détruire ces produits en soumettant à l'électrolyse les solutions neutralisées.

Les solutions ainsi purifiées sont soumises à l'action de la levure.

MINÉRAUX. — **Perfectionn. à la prépar. de NaOH et de KOH au moyen des carbonates** [*Worsley et United Alkali Cy Ld.*] (E. P. 591, 8 janv.-6 nov. 97).

On effectue la transformation des carbonates de Na et de K en NaOH et KOH par le procédé Lœwig (E. P. 4364[82]) en chauffant le mél. de carbonates et d'oxyde de fer agité mécaniquement sur la sole d'un four à réverbère.

Quand tout CO^2 s'est dégagé, on lessive le ferrite de Na ou de K pour en extraire l'alcali. On peut se servir, pour la calcination, d'un four horizontal tournant, muni d'agitateurs, comme le four carbonateur Mactear.

Dans le brevet 4227 (16 fév.-20 nov. 97) il est recommandé de faire usage de carbonate de sodium finement divisé, obtenu soit en calcinant à 300° C. le bicarbonate de Na, ou mieux en évaporant à sec les sol. de carbonates de sodium obtenues dans le procédé Leblanc, additionnées d'oxyde de fer. L'oxyde de fer employé provient des résidus de grillage des pyrites d'où l'on a extrait le cuivre.

PRODUITS PHARMACEUTIQUES. — **Perfectionn. à la prépar. d'ac. uriques substitués** *Boehringer et Sohne* (E. P. 656, 9 janv.-13 nov. 97).

On les obtient par l'action des alcoylhalogènes sur l'ac. urique ou ses sels mis en suspension dans l'eau ou dans une sol. de sels d'ac. organiques ou inorganiques.

Procédé pour la prépar. de composés du gaïacol *G. L. Schaeffer, U. S.* (E. P. 8227, 30 mars-13 nov. 97).

On peut sulfoner le gaïacol en le chauffant au b.-m. avec H^2SO^4 concentré. Pour isoler le sulfogaïacol, on dilue, neutralise (avec $BaCO^3$, $CaCO^3$, K^2CO^3, KOH), isole les sulfonates dont on décompose les sol. au moyen de H^2SO^4. Le gaïacol sulfonique possède les propriétés médicales du gaïacol sans avoir l'inconvénient d'odeur, ni la causticité de celui-ci. Les alcaloïdes donnent en se combinant au sulfogaïacol des sels ac. et des sels neutres. Le sel n. de quinine ($C^6H^4O^2CH^3SO^4H$) $C^{20}H^{24}N^2O^2$ est à peine sol. dans l'eau froide, mais se dissout dans l'eau chaude, l'alcool et les ac. dilués. Le sel ac. de quinine ($C^6H^4O^2CH^3SO^4H$) 2 $C^{20}H^{24}N^2O^2$ est hygroscopique et très soluble dans l'eau froide et l'alcool. Ces composés sont inodores, possèdent les propriétés antipyriques de la quinine et les propriétés antiseptiques et antifébriles du gaïacol.

Prépar. de produits thérapeutiques organiques *Hoffmann, Laroche et Cᵉ* (E. P. 29446, 22 déc. 96-30 oct. 97).

On extrait différents organes (rate, amygdales, etc.), avec une sol. de sel marin. On additionne de tannin les sol. filtrées. Il se forme un précipité que l'on isole et sèche.

Perfectionn. à la prépar. de l'hexaméthylènetétramine et de ses dérivés avec le chloral, bromal et butylchloral *L. Lederer* (E. P. 1769[3], 28 juill.-30 oct. 97).

On évapore un mél. de poids moléculaires d'une sol. d'aldéhyde formique et de AzH^3 ou de son carbonate. On opère à la température du b.-m. et sous pression réduite (500 m/m). Il reste une masse

(1) Voir *Rev. gén. des mat. col.*, I, p. 217.

cristalline dure d'hexaméthylènetétramine. Si on ajoute au mélange précédent de l'hydrate de chloral, on obtient l'hexaméthylènetétraminechloral. Ce dernier composé (ainsi que les dérivés correspondants du bromal et du butylchloral) se dédouble facilement en ses composants. Cette décomposition a lieu quand on chauffe les sol. aqueuses, ou même à froid en présence d'ac. ou d'alcali.

Prépar. de sels stables et non hygroscopiques de pipérazine (*Bishop et Passmore*) (E. P. 26078, 19 nov. 96-19 nov. 97).

Les citrates de pipérazine qui peuvent se sécher facilement et ne sont pas hygroscopiques se préparent, soit en ajoutant à une solution bouillante de pipérazine dans le moins d'eau possible, les ac. nitrique (2 mol. pour 3 de pipérazine) ou tartrique (1 mol. pour 1 mol. pipérazine) en poudre, soit en fondant un mél. de pipérazine avec ces ac. Les sels cristallisent par refroidissement ou bien on peut les précipiter par addition d'alcool.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Perfectionn. à la production de mat. col. pour laine** (*Ashworth et Burger, Bury*) (E. P. 22677, 4 oct. et 23816, 16 oct.-20 nov. 97).

Ces colorants teignent la laine mordancée au chrome ou non en noirs solides au savon et à la lumière. On les prépare en combinant les ac. diazoazonaphtalène sulfoniques avec l'ac. β-oxy-naphtoïque (p. f. 216°) (noir bleuâtre) et avec l'ac. α-oxynaphtoïque (noir de jais).

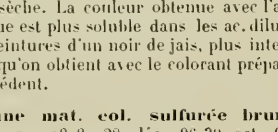
Ex. : 50 k. de sulfonaphtolèneazo-α-naphtylamine (obtenu par copulation du diazo de la β-naphtylamine disulfo G avec l'α-naphtylamine) sont diazotés avec 7 k. $NaNO^2$ et HCl.

On verse le diazo formé dans une sol. alcaline et froide de 19 k. ac. β-oxynaphtoïque. On sale la mat. col., isole et sèche. La couleur obtenue avec l'ac. α-oxynaphtoïque est plus soluble dans les ac. dilués et donne des teintures d'un noir de jais, plus intenses que celles qu'on obtient avec le colorant préparé dans l'ex. précédent.

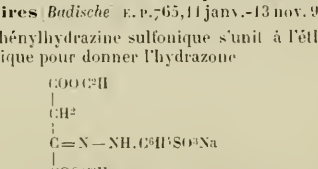
Prépar. d'une mat. col. sulfurée brune (*Cassella*) (E. P. 29828, 28 déc. 96-30 oct. 97) (V. B. F. 262602, *R. M. C.* 1, 160).

TARTRAZINE. — **Perfectionn. à la production de tartrazine et nouveaux produits intermédiaires** (*Badische*) (E. P. 765, 11 janv.-13 nov. 97).

L'ac. phénylhydrazine sulfonique s'unit à l'éther oxaloacétique pour donner l'hydrazone



qui, en milieu neutre, se transforme lentement, en milieu ac. et surtout alcalin, rapidement en pyrazolone :



Cette nouvelle pyrazolone, sel de Na de l'éther de l'ac. tartrazinogènesulfonique (d'après Anschütz), donne, sous l'action de l'ac. diazosulfanilique, l'éther de la tartrazine. Ce composé se précipite, il donne avec $FeCl^3$ la coloration bleue caractéristique des pyrazolones. Par saponification on obtient la tartrazine. On peut aussi saponifier la pyrazolone avant l'action de l'ac. diazosulfanilique.

Ex. I. 9 k. 5 de phénylhydrazine sulfonique sont mis en suspension dans 50 k. d'eau, on ajoute 7 k. 5 acétate de sodium cristallisé, puis 9 k. 4 d'éther oxaloacétique. On élève alors la température à 50° C. que l'on maintient jusqu'à ce que la solution soit claire. Après refroidissement, on ajoute 8 à 10 k. Na^2CO^3, C^2H^5OH se dégage et l'opération est finie lorsque le précipité formé, quand on aciditie la solution, cesse d'augmenter. On précipite alors par addition de H^2SO^4, filtre et sèche.

Ex. II. Pour saponifier l'éther sulfotartrazinogène (167 k. dans 2000 k. d'eau ou la solution obtenue en I), on chauffe 1/2 h. au b.-m. avec 15 p. NaHO (35 %). On transforme l'ac. obtenu en tartrazine en ajoutant 75 k. de cristaux d'acétate de sodium, puis, à 5-10° C., une quantité d'ac. diazosulfanilique équivalente à 34 k. 5 $NaNO^2$. On abandonne pendant 24 h. à froid ou à une chaleur modérée et précipite, avec du sel, la tartrazine formée.

PHTALÉINES. — **Prépar. de rhodaminedialcoylamides** (*Meister*) (E. P., 1592, 20 janv.-20 nov. 97). (Voy. *R. M. C.*, 1, 323 et 292, D. P. 94237 et 94854.)

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Procédé de teinture de noirs et bleus campêche sur le coton, le lin, la soie, et le jute (*Ingham*) (E. P. 1629, 21 janv.-20 nov. 97).

Les filés ou les tissus sont passés dans une sol. de la mat. col. (extrait de campêche à 10° Tw. pour un noir bleu ; 3 p. du même extrait additionnée d'une p. extrait de fustet (10° Tw.) pour un noir de jais; extrait de campêche à 3° Tw. pour un bleu) à la température de 50-60° C. On presse entre des rouleaux, puis plonge dans une sol. *froide* de mordants ou d'oxydants.

(1) 60 gallons acétate de fer 8° Tw., 30 gal. sulfate de fer 8° Tw.

(2) 60 gal. acétate de fer 8° Tw., 60 gal. sulfate de cuivre 8° Tw.

(3) 60 gal. acétate de fer, 60 gal. acétate de chrome.

Après avoir exprimé entre des rouleaux presseurs, on vaporise les matières fibreuses à 100° C., puis finalement on lave.

Méthode perfectionnée pour le flambage des tissus (*Émile Zundel, Moscou*) (E. P. 29969, 29 déc. 96-16 oct. 97).

On effectue le flambage en forçant la flamme à traverser les tissus au moyen d'une aspiration. Ce procédé qui donne une machine à flamber parfaite détruit non seulement le duvet qui couvre la surface des tissus, mais encore celui qui entoure les fibres.

L'appareil employé est représenté par la fig. 1, la fig. 2 en est l'élévation et la fig. 3 est une coupe de la fig. 2. Cette machine est formée d'un tuyau métallique E possédant deux fentes latérales Z, G, l'une en face de l'autre, Z à la partie inférieure, G au som-

met. Le tissu TT passe au-dessous du tuyau E en rasant la fente Z. Il se trouve en contact avec la flamme plate venant de H; l'aspiration des gaz à la partie supérieure de la boîte K force la flamme à traverser le tissu qui se trouve maintenu contre la fente Z par les deux cylindres L, M, partiellement

Fig. 2.

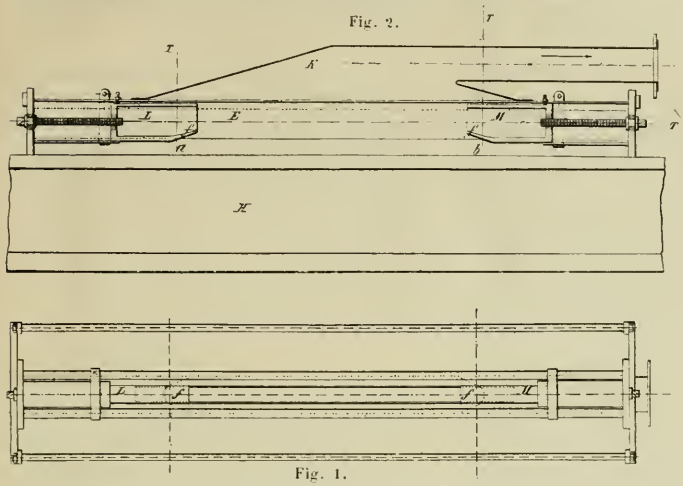


Fig. 3.

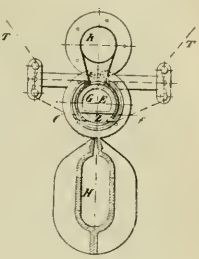


Fig. 1.

creux. Comme la flamme traverse le tissu, le flambage est plus parfait et il y a moins de chaleur perdue qu'avec les machines ordinaires. Le tube E peut être à double paroi et refroidi par un courant d'eau.

Appareil pour sécher et teindre les tissus de toutes espèces [*L. J. Von Vreckom*] (E. P. 23886, 27 oct. 96-9 oct. 97).

Cet appareil prévient le rétrécissement des tissus

Fig. 4.

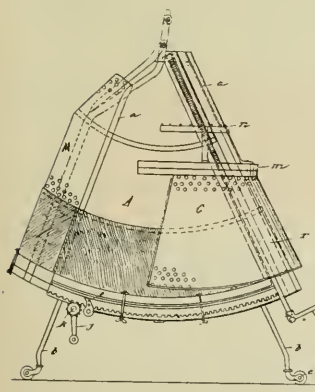


Fig. 5.

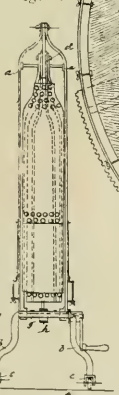
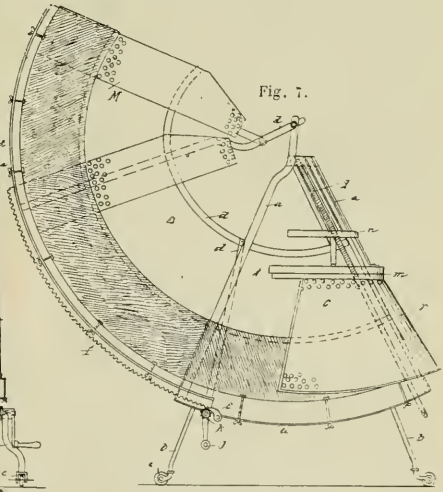


Fig. 7.



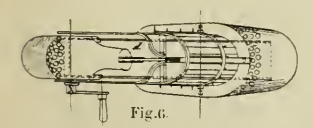


Fig. 6.

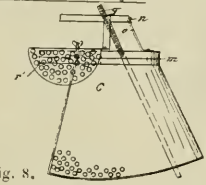


Fig. 8.

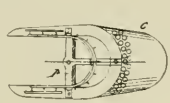


Fig. 9.

et habits, à la suite des opérations de teinture et de finissage. Il est représenté par les fig. 4 (vue de côté), fig. 7 (coupe suivant 1); les fig. 6 et 5 montrent les parties inférieures et postérieures.

L'appareil se compose d'une partie fixe A et de deux parties mobiles B, M, percées d'orifices pour permettre une libre circulation de l'air et obtenir ainsi une dessiccation plus rapide. La partie supérieure des vêtements se lie à la couronne *n*, garnie de pointes représentée en détail par les fig. 5 et 6, et en soulevant la partie C on produit une tension convenable.

Productions d'effets soyeux locaux sur les tissus de coton et de lin au moyen d'impressions *Meister* (E. P. 29832, 28 déc. 96-30 oct. 97). Voy. B. F. 262982, *R. M. C.* I, 127).

Nouveau procédé pour teindre un fil avec différentes couleurs *A. Leven, Cologne* (E. P. 27409, 2 déc. 96-13 nov. 97.

L'appareil employé se compose d'un plateau chauffé à la vapeur, sur lequel on dispose les matières à teindre; puis on fixe, au moyen de vis, un cadre divisé en compartiments où l'on introduit les sol. de m. col. Après la teinture, on lave, déplace le cadre, lave de nouveau et sèche.

136

BREVETS AMÉRICAINS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières

ORGANIQUES. — **Préparation de composés diazoïques stables** *A. Feer* (A. P. 852583, 5 oct. 94-18 mai 97).

Les diazoïques forment avec les acides carboxyliques et sulfoniques des hydrocarbures aromatiques des sels stables, solubles dans l'eau, l'alcool, et que l'on peut sécher à 30-40°.

Les sels les plus importants sont : les naphtalènemonosulfonates de diazonaphtalène et de tétrazodianisidine; les naphtalènedisulfonates de *p*.-nitrodiazobenzène et de diazotoluène.

Ex. : On mélange la solution de 13 k. 8 *p*.-nitraniline diazotée au moyen de 13 k. 8 H^2SO^4 à 60° B., 200 l. H^2O et 7 k. $NaNO^2$, avec 17 k. de naphtalènedisulfonate de sodium.

$$NO^2C^6H^4-N=N=SO^3+C^{10}H^6\,SO^3Na^2$$
$$=Na^2SO^4+NO^2C^6H^4-N=N=C^{10}H^6\,SO^3)^2$$

La pâte qui se forme est séchée à 30-40° C.

Proc. de préparation de l'ac. lactique *P. Roosen p. R. Kœpp* (A. P. 584707, 2 nov. 96-15 juin 97). Voy. B. F. 260331, *Revue*, I, p. 23).

PARFUMS. — **Production de pyrocatéchine monoéthylée** *F. H. Hühle p. F. von Heyden* (A. P. 586575, 7 mars-95-13 avril 97).

Cet éther $C^6H^4 < \begin{matrix} HO \\ OC^2H^5 \end{matrix}$ à odeur de thymol, peu soluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la soude diluée (p. f. 26-27° C., p. éb. 215° C.). Il s'emploie comme parfum et comme antiseptique. On l'obtient par éthérification de la pyrocatéchine. Ex. : à 11 k. pyrocatéchine et 4 k. NaOH dans 20 k. eau, on ajoute une sol. de 14 k. 8 éthylsulfate de sodium dans 16 k. d'eau. On agite, laisse digérer quelque temps et chauffe 4 h. sous pression de 2-3 atm.

Proc. de préparation de l'aldéhyde cinnamique *F. Ach p. Boerhinger* (A. P. 581053, 8 août 96-20 avril 97).

On évite la formation de résine qui a lieu lorsque l'on condense ensemble les aldéhydes benzoïques et acétiques avec les alcalis dilués et amène le rendement à 80 % de la théorie, par l'emploi de solutions alcalines concentrées et en refroidissant (Voy. *Revue*, I, p. 21, D. A. 19018).

Proc. pour obtenir de la vanilline *W. Mayer* (A. P. 585584, 17 fév. 96-29 juin 97).

On prépare la vanilline par oxydation des éthers carboxyliques ou sulfuriques des eugénols en solution alcaline ou acide.

Ex. : Par ébullition des solutions aqueuses d'eugénol sodé et de chloro ou bromo nitrobenzènesulfonate de sodium, on obtient un éther sulfurique.

$$C^6H^3\begin{matrix}CH=CH.CH^3\\ONa\end{matrix} + C^6H^3\begin{matrix}Cl\\NO^2\\SO^3Na\end{matrix} = NaCl$$
$$+ C^6H^3\begin{matrix}CH.CH.CH^3\\-OCH^3\end{matrix}$$
$$O-C^6H^3 < \begin{matrix}NO^2\\SO^3Na\end{matrix}$$

On additionne de sel qui précipite ce dernier composé. Il est très soluble dans l'eau, n'est pas précipité par un acide et les oxydants $K^2Cr^2O^7$ le transforment en vanilline nitrosulfophényléther que la soude dédouble en phénolnitrosulfonate de sodium et vanilline que l'on extrait à l'éther et purifie (B. F. 253266, D. P. 82924, E. P. 21[95]).

PRODUITS PHARMACEUTIQUES. — **Proc. de préparation de la pseudotropine** $C^8H^{13}NO$) *R. Willstäter p. E. Merck, Darmstadt* (A. P. 585610, 24 avril 97-28 juin 97).

On fait bouillir une solution de tropine dans l'alcool amylique avec l'amylate de sodium. On obtient 75 % de pseudotropine pure (p. de f. et éb. 108° + 240-241°) dont le dérivé benzoylé constitue la tropococaïne de propriétés médicales connues (D. P. 88270).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Matières colorantes trisazoïques directes** *E. Schmidt et O. Ernst p. Meister* (A. P. 582958 et 582959, 5 mars 97-18 mai 97).

On les prépare avec l'ac. dioxynaphtalènemonosulfonique **1. 8. 4.** (ac. S) comme produit intermédiaire. On combine ce composé à une mol. d'ac. diazonaphtionique et ensuite fait réagir sur l'azoïque ainsi formé une mol. de tétrazobenzidine et finalement l'on copule le produit intermédiaire avec la *m*.-toluylènediamine (noir bleuâtre), l'α-naphtylamine (bleu noir). Par diazotage et développement sur la fibre, on obtient des teintures intenses et solides.

Mat. col. azoïque noire pour la laine *Herberg et Hansmann p. Actiengesellschaft* (A. P. 583439, 23 oct. 96-25 mai 97). Voy. *Revue*, I, p. 92, B. F. 260056.

Mat. col. trisazoïques noires *J. Schmid et K. Jedlicka p. Ind. chim.* (A. P. 583634, 25 août 96-1er juin 97).

Les mat. col. monoazoïques résultant de la combinaison des diazoaldéhydes aromatiques (diazobenzaldéhyde) avec les ac. aminonaphtoldisulfoniques (**1.8.3.6**; **1.8.4.6**; **1.5.3.7**, colorants qui n'ont pas d'intérêt technique), se transforment en

colorants intéressants lorsqu'on les unit à une mol. d'un tétrazo d'une *p.*-diamine (benzidine, tolidine, méthylbenzidine, éthoxybenzine, dianisidine), puis combine le produit intermédiaire formé aux amines, phénols (*m.*-toluylènediamine ; *m.*-aminophénol; α-naphtylamine et sulfo **1.4.1.6** ; **1.7** ; ac. β-naphtylènesulfoniques **2.5**, **2.6**, **2.7**; ac. aminonitrotinique, aminonaphtols et mono et disulfo).

Ces triazoïques, poudres foncées avec un faible reflet bronzé, vont du violet noir au vert noir.

Ex. On dissout 6 k. 1 *p.*-aminobenzaldéhyde à l'ébullition dans 17 k. HCl (30 %), dilue avec de l'eau et diazote après refroidissement à 10-15° C. avec 3 k. 5 nitrite. On verse la sol. diazoïque, filtrée si nécessaire, dans celle de 16 k. de disulfoaminonaphtol **1.8.3.6** et 2 k. 7 Na^2CO^3. La mat. col. se sépare au bout de quelques heures en paillettes violettes noires que l'on isole.

On dissout les colorants obtenus dans l'eau avec 20 k. Na^2CO^3 et la solution violette bleue refroidie à 10° est additionnée de tétrazodiphényl (venant de 9 k. 2 de benzidine).

Au produit intermédiaire

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad NH^2 \\ C^6H^4-N=N-C^{10}H^2-\begin{cases} (SO^3Na)^2 \\ OH \end{cases}-N=N.C^6H^3.COH \\ | \\ C^6H^4-N=N.\times \end{array}$$

on ajoute 6 k. 5 *m.*-toluylènediamine et 5 k. Na^2CO^3. Après 12 k. on porte à l'ébullition et sale.

La couleur, poudre foncée, facilement soluble dans l'eau chaude en violet noir, se dissout dans H^2SO^4 en bleu foncé et sur bain alcalin teint en noir le coton non mordancé.

Ces colorants peuvent se condenser avec la phénylhydrazine (en solution ou sur la fibre).

A. P. 583635 substitue l'ac. diazobenzoïque à la diazobenzaldéhyde du brevet précédent. Les colorants obtenus teignent directement le coton, sur bain alcalin, du bleu foncé au bleu vert.

Dans le brevet 585104 (21 août 96-22 juin 97) on obtient des couleurs vertes teignant le coton sur bain alcalin en vert foncé à vert jaunâtre et la laine sur b. ac. ou mordants de chrome. On les prépare par combinaison des produits intermédiaires du brevet 583635 :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad NH^2 \\ C^6H^4-N^2-C^{10}H^2-\begin{cases} SO^3Na)^2 \\ OH \end{cases}-N^2-C^6H^3.COOH \\ | \\ C^6H^4-N^2.X \end{array}$$

Au phénol, au crésol (*o. m.*), à la résorcine, ou à l'ac. créosotique.

OXAZINES. — **Perfectionnements à la préparation de mat. col bleues pour mordants** [*Ch. de la Harpe pour L. Durand, Huguenin et Cie, Bâle*] (A. P. 585934, 1er janv. 96-6 juill. 97)

Les leucocomposés obtenus par la condensation des phénols (résorcine) avec les gallocyanines (A. P. 547173) donnent par sulfonation puis oxydation des colorants bleus possédant beaucoup d'affinités pour les mordants métalliques, en particulier ceux de Cr (B. F. 231316; E. P. 24802[93] et 15064[95] ; D. P. 77452 et 79839).

PHTALÉINES. — **Perfectionnements à la préparation de rhodamines** [*O. Muller pour Bindschedler, Bâle*] (A. P. 584119, 13 mars 97-8 juin 97).

On éthérifie au moyen d'alcool et d'ac. sulfurique les rhodamines obtenues par la condensation de l'ac. diméthylaminoxybenzoylbenzoïque avec le *m.*-amino-*p.*-crésol (A. P. 578578; B. F. 245593; E. P. 4985[93]).

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Procédé de teinture [*V. G. Bhrde* (A. P. 583298, 21 mai 91-25 mai 97).

Ce procédé consiste à traiter les tissus ou les filés par un mélange d'amidon, de couleur et d'un sel dont la base (CaO, BaO, PbO,Fe^2O) rend l'amidon insoluble. On met ces bases en liberté, après la teinture, au moyen d'alcali.

Par ce procédé, on améliore le fini des filés et tissus.

Procédé de préparation d'acétanilide [*F. W. A. Frerichs*] (A. P. 586551, juill. 97).

On distille, sous pression réduite, un mélange d'aniline et d'acide acétique dilué, constamment agité. L'opération est arrêtée quand le liquide distillé, dont la teneur en acide va en augmentant, renferme 8 % d'ac. acétique. On entraîne alors les dernières portions d'aniline et d'acide non combinées au moyen d'un courant de vapeur d'eau.

Procédé chimique pour obtenir des effets de crépon sur le coton et les autres fibres d'origine végétale au moyen du mercerisage [*J. Weiss*] (A. P. 586750, 12 janv.-20 juillet 97).

Au lieu d'imprimer sur les tissus des substances qui résistent mécaniquement à l'action de la soude caustique, on imprime des mélanges qui contiennent des substances capables de neutraliser la soude. On passe le tissu sous une machine à impression à plusieurs couleurs où les mélanges pour impression sont additionnés de : 1° ac acétique, tartrique, chlorhydrique, ou ac tannique (si l'on veut imprimer des colorants basiques), ou 2° des sels MgO^2, $Al(SO^4)^3$, $SnBl_2$, $FeCl^3$, $Pb(AzO^3)^2$, chromates acides, ou 3° certains oxydes, ceux de Al, Cr, Pb.

Ces mélanges qui peuvent contenir des couleurs appropriées produisent après mercerisation les effets les plus variés (B. F. 252377, E. P. 8235[96], Brevet autrichien 461179[2]96, brevet italien de 1896 : XXXI, 41360 ; LXX, O. 159).

319

BREVETS ALLEMANDS

MATIÈRES COLORANTES (Cl. 22.)

Préparation de matières colorantes disazoïques primaires dérivées de l'ac. salicylique [*Cassella*] (D. P. 95066, 1er août 96-5 nov. 97).

Les dérivés diazoïques employés pour la préparation de ces colorants sont les suivants :

Diazos de l'ac. sulfanilique, des naphtylaminesulfoniques **1.4—1.6—1.5—1.7—2.6—2.7**, de l'ac. aminoazobenzènesulfo d'une part et *o.*-*m*-*p.*-nitraniline ou nitrotoluidine d'autre part.

Ex. On mélange 41 k. 6 de colorant obtenu par copulation du **2.7** diazonaphtalènesulfo avec l'ac. salicylique et le diazo de 13 k. 8 de *p.*-nitraniline en milieu alcalin. On obtient immédiatement un précipité formé par le colorant disazoïque primaire qu'on filtre. Ce produit teint la laine chromée en brun. Les colorants de cette classe sont solides à la lumière et teignent très également la laine. Les nuances varient, suivant les composants, du jaune au brun-orangé.

134

BIBLIOGRAPHIE

Dr Rudolf Nietzki. — Chemie der organischen Farbstoffe. — 3e édit. revue et augmentée. 1 vol. de 344 pages chez Julius Springer, à Berlin.

C'est assurément pour les chimistes qui s'intéressent aux matières colorantes et pour les étudiants, une bonne fortune que l'apparition de cette troisième édition de l'excellent traité de M. le professeur Nietzki. La « Chimie des matières colorantes organiques », parue pour la première fois en 1888, constitue en effet dans son genre le traité qui donne l'image la plus fidèle et sous la forme la plus condensée de l'état de nos connaissances sur ce vaste et captivant sujet; on comprend du reste qu'il en soit ainsi, étant donnée la grande autorité de l'auteur sur la matière et ses nombreux travaux personnels qui ont contribué pour une large part à l'avancement de nos connaissances sur la constitution chimique de plusieurs matières colorantes. Le succès de cette publication ne s'est pas fait attendre, car nous voyons successivement apparaître, à des intervalles de plus en plus rapprochés, trois éditions en moins de dix ans; la première parut en 1888, la seconde en 1894 et la troisième vient de paraître; ceci prouve évidemment que le traité de M. le professeur Nietzki répond à un besoin réel. Si nous le signalons aujourd'hui aux lecteurs de cette « Revue », qui ont sans doute déjà entre les mains les ouvrages beaucoup plus considérables publiés récemment en langue française sur ce même sujet — nous voulons parler des beaux volumes de M. Léon Lefèvre (*Traité des matières colorantes artificielles* 2 vol. de 1645 pages) et de la *Chimie des matières colorantes artificielles* de MM. Seyewetz et Sisley, — c'est que le livre de M. Nietzki, conçu dans un autre ordre d'idées, doit prendre place dans la bibliothèque du chimiste comme le complément indispensable de ces grands ouvrages. Il n'existe, si nous ne faisons erreur, aucun traité français remplissant le même but, et celui dont nous parlons est à juste titre considéré comme le meilleur de ceux publiés en langue étrangère.

Cet ouvrage constitue un guide sûr pour l'étudiant et pour le savant, qui y trouveront exprimées dans un style clair et concis toutes les données nécessaires à l'étude de ce chapitre spécial de la chimie organique sans craindre d'être surchargés par les développements et les détails qui trouvent tout naturellement leur place dans les publications plus vastes; celles-ci sont surtout destinées aux chimistes qui se vouent plus spécialement aux recherches que comporte ce champ intéressant de notre activité scientifique et aux techniciens qui appliquent les résultats de ces recherches. A ces deux derniers nous pouvons cependant, certains de n'être pas démentis, recommander aussi le livre de M. le professeur Nietzki; ils y trouveront de précieuses indications et, ce qui n'est pas l'un des moindres attraits de cet ouvrage, des considérations et des aperçus originaux, sans compter certains renseignements qui montrent que l'auteur, tout en étant professeur, est en contact intime avec l'industrie. — M. Nietzki a le premier proposé une classification rationnelle des matières colorantes basée sur leur constitution et leurs caractères chimiques en tenant particulièrement compte de la nature des chromophores qu'elles renferment. Cette classification a été généralement adoptée, et la plupart des ouvrages concernant les matières colorantes qui ont paru après la première édition du traité dont nous rendons compte l'ont consacrée. Quelques groupes ont subi des changements dans la troisième édition; ils ont dû être élargis et mis au point en tenant compte des travaux les plus récents; mais la texture générale de l'ouvrage est restée telle.

Les matières colorantes y sont divisées en douze chapitres comprenant les classes suivantes :

1er Composés nitrés ; 2e Colorants azoïques; 3e Colorants hydrazoniques et pyrazoloniques; 4e Oxyquinones et quinoneoximes ; 5e Couleurs du diphényle et du triphénylméthane; 6e Matières colorantes quinone-imidiques (indamines, indophénols, thiazines et thiazones, oxazines et oxazones, azines, indulines, quinoxalines, fluorindines). Le 7e chapitre est consacré au noir d'aniline, le 8e aux couleurs de la quinoline, le 9e aux couleurs thiazoliques, le 10e aux oxycétones, xanhones, flavones et cumarines, le 11e aux indigos et le 12e, enfin, aux matières colorantes de constitution inconnue, telles que la canarine, la brésiline, l'orseille, la cochenille, etc., etc.

Les considérations générales par lesquelles débute chaque chapitre nous font connaître déjà la classe qui y est traitée en nous donnant un aperçu sur les caractères généraux et les propriétés tinctoriales des composés qu'elle renferme, ainsi que sur les relations qui existent entre ces propriétés et la constitution ; puis, l'auteur nous fait pénétrer plus avant dans la connaissance des couleurs en décrivant celles qui ont le plus d'importance au point de vue des applications ou le plus d'intérêt au point de vue

scientifique. A cette description des couleurs se rattachent des indications sur leurs qualités tinctoriales, ainsi que sur leurs propriétés chimiques et physiques, sans oublier leurs modes de préparation qui y sont signalés sans entrer toutefois dans les détails.

Disons en terminant que l'exécution matérielle de la « Chimie des matières colorantes organiques » ne laisse rien à desirer et que l'auteur a modifié dans sa troisième édition l'arrangement des sources bibliographiques que, pour notre part, nous aimerions encore plus nombreuses; ces sources, qui se trouvaient, dans la deuxième édition, indiquées à la fin du volume, ont été placées d'une manière bien plus pratique au fur et à mesure au bas de chaque page.

F. R.

CORRESPONDANCE

1. — *Lettre de M. A. Kertész, chimiste de la maison Cassella.*

Messieurs!

Permettez-moi de prendre encore une fois la parole. Je sais bien que je m'expose à n'être pas mieux reçu cette fois-ci que la précédente, mais malgré tout je ne puis passer sous silence certaines de vos remarques.

1° En réponse à mes observations sur la solidité à la lumière des couleurs diamines en général et du violet oxydiamine en particulier, vous vous contentez de proclamer que vous appelez « faux teint » toute couleur qui ne résiste pas seulement à huit jours d'exposition au soleil.

Je crois, et il me semble que cela devrait être hors de doute, qu'un pareil examen n'a pas plus de valeur scientifique que de valeur pratique.

En ce qui concerne d'abord le point de vue scientifique, il faut bien, pour juger quoi que ce soit, prendre un terme de comparaison. Or, quels sont les huit jours de l'année qui vous sont décisifs? Huit jours de soleil en juillet et en août ont plus d'action que trois fois huit jours en mai!

Vous avez d'ailleurs eu vous-mêmes entre les mains les teintures des violets en question, que je vous ai envoyées avec ma dernière lettre et où les teintures à 1 % avaient été exposées pendant *18 jours* en mars et celles à 3 % pendant *45 jours* en mars et avril. Ensuite, quelle est l'intensité de la teinte que vous prenez pour base dans vos essais? En tons clairs, les meilleurs colorants, y compris l'indigo, se dégradent fortement, lorsqu'on les expose en plein été à huit jours de soleil, et en se basant là-dessus vous arriveriez, par la force des choses, à les declarer « faux teint ».

Scientifiquement, on ne peut donc déterminer la solidité à la lumière d'un produit que *par comparaison*.

Au point de vue pratique, la comparaison s'impose encore davantage: car pour indiquer au teinturier la valeur d'un produit, il faut évidemment avant tout examiner comment ce produit se comporte vis-à-vis des autres produits du commerce.

C'est parce que vous méconnaissez la valeur de ce principe primordial que vous ajoutez si peu de valeur à la démonstration que je vous ai faite qu'un colorant que vous considérez comme « faux teint » est beaucoup plus solide à la lumière que les colorants similaires du commerce. Cependant ce fait a une importance capitale, surtout pour le teinturier qui emploie ces colorants dans la pratique, et on ne peut pas le négliger.

Mais il serait possible que vous entendiez vous placer à un point de vue plus général en disant qu'il ne s'agit pas de considérer uniquement la série des violets substantifs, mais tous les violets existants, de quelque nature qu'ils soient.

Quels violets voulez-vous alors faire entrer en lice? Les violets basiques ou les violets au campêche sur alun? Je ne peux pas l'admettre, car la comparaison serait tout à l'avantage du violet oxydiamine B. Il ne reste que le violet d'alizarine. Celui-ci évidemment est supérieur.

Il est évident que les articles teints à l'alizarine n'entrent pas en concurrence avec ceux teints aux couleurs directes.

En pratique, les deux groupes marchent séparément, et lorsque la solidité des violets d'alizarine est exigée, il ne peut être question des couleurs diamine. Par contre, dans les très nombreux cas où les couleurs d'alizarine ne peuvent être employées, tels que par exemple pour le coton en bourre ou en fils, pour la plus grande partie des pilous, velours, doublures, etc., les couleurs directes resteront les maîtres inconstestés du terrain.

Quiconque ne possède pas un aperçu général sur tout le domaine de la teinture peut être tenté de croire que les couleurs diamines ne s'emploient que dans les cas isolés et que cet emploi n'est possible dans certaines industries que grâce à un concours de circonstances heureuses, alors que tout au contraire les couleurs diamines sont devenues une *nécessité absolue* et qu'elles s'*imposent* dans une très grande partie des industries tinctoriales.

2° Je ne veux qu'effleurer ici la question du diaminogène. La résistance au chlore doit être une chose importante, « parce que souvent les blanchisseuses terminent le lavage du linge par un passage en chlore ». Permettez. Mais il me semble que l'on trouvera difficilement une blanchisseuse qui emploie du chlore autrement que pour le linge blanc; le nombre des nuances ne résistant pas au chlore est si considérable qu'on évite soigneusement le chlore toutes les fois qu'on lave les tissus noirs ou en couleurs.

En outre, vous paraissez croire que l'on ne teint plus beaucoup de noir au campêche, alors qu'on en produit encore des quantités énormes, malgré que ces noirs ne résistent pas au chlore. De même, ce n'est pas son manque de résistance au chlore qui empêchera le diaminogène de s'introduire de plus en plus dans la pratique. Pour donner une véritable caracteristique de ce produit, il eût été nécessaire d'en faire ressortir également les avantages, et parmi ces avantages pas uniquement la solidité remarquable à la lumière, mais aussi le fait que ces noirs ne salissent pas au frottement, qu'ils se conservent en magasin, qu'ils laissent toute sa souplesse au coton en bourre ou en filés et qu'ils n'attaquent pas la fibre. Ce sont ces qualités qui ont fait le succès du diaminogène.

3° Passons enfin à la question des *bleus lanacyl*. Mais avant de pénétrer plus avant dans le sujet, permettez-moi de vous faire observer que vous vous mettez en contradiction avec vous-mêmes.

Comment en effet concilier avec votre attitude dans la question des bleus lanacyl le principe que vous proclamez à la page 345, « que vous ne faites qu'indiquer à vos lecteurs la manière dont se comportent les matières colorantes, leur laissant le soin de tirer telles conclusions qu'il leur plaira ». En effet, vous ne vous contentez pas de constater, mais vous tirez des conclusions en faveur des sulfone-cyanines et prenez, de ce fait, directement parti pour celles-ci.

Je vous avais fait remarquer, pour le violet oxydiamine, qu'il eût été utile de comparer sa solidité à la lumière avec celle des produits similaires du commerce, et vous me répondez en disant que vous n'avez « à faire de réclame ni pour une maison ni pour une autre ». Pourquoi donc cette comparaison n'est-elle pas utile quand il s'agit du violet oxydiamine, et pourquoi l'est-elle pour les bleus lanacyl? Ce qui aurait été de la réclame pour le violet oxydiamine ne l'est-il pas pour les sulfone-cyanines comparées aux bleus lanacyl?

Pour ma part, je reste de l'avis que cette comparaison est utile et même nécessaire, à la condition toutefois que tous les éléments de la comparaison soient exactement les mêmes. Mais si tel n'est pas le cas, qu'adviendra-t-il?

Pour donner une idée de la resistance à la lumière des deux groupes de colorants, vous présentez des tissus différents qui sont teints en nuances différentes et qui sont exposées à des époques différentes. Peut-on sur des données pareilles baser une comparaison? Surtout le fait d'avoir exposé les *bleus lanacyl du 1er au 31 août* et les *sulfone-cyanines du 15 septembre au 15 octobre* vous enlève toute possibilité de comparaison. Une comparaison normale n'aurait jamais pu donner le résultat que vous énoncez, car en réalité les bleus lanacyl BB et R et le violet lanacyl B sont aussi solides à la lumière que les sulfone-cyanines. Le bleu marine lanacyl B atteint presque au même degré de solidité que les bleus précédents. Le résultat que vous avez publié est absolument inadmissible.

Si vous deviez avoir des doutes sur l'exactitude de mes assertions, il y aurait un moyen très simple d'élucider cette question des bleus lanacyl. Soumettons-là à des experts indépendants; si tel est votre avis, nous n'aurions qu'à provoquer cette expertise d'un commun accord.

En vous priant de publier la présente dans le prochain numero de la *Revue*, etc.

Mainkur, 2 décembre 1897.

2. — Il nous semblait, puisque les deux parties acceptaient l'arbitrage, qu'il était tout indiqué de laisser aux arbitres le soin d'examiner et de trancher la question pendante. Mais notre honorable contradicteur a jugé plus habile de saisir l'occasion pour proclamer bien haut l'excellence de ses produits, et en recommander l'emploi. *Nous aurions pu nous refuser* à cette réclame, mais nous sommes bons princes et nos lecteurs apprécieront.

Il nous serait facile de répondre *point pour point* à la savante et subtile dissertation qui précède. Mais à quoi cela avancerait-il? Comme dans toutes les discussions, chacune des parties garderait sa conviction, et la question ne pourrait que s'embrouiller un peu plus.

Nous sommes prêts à soumettre ce que nous avons avancé à l'appréciation d'arbitres, mais nous n'entendons pas que des *points précis* dégénèrent en une question générale sur la résistance des couleurs, et encore moins qu'une décision arbitrale intervienne dans cette question générale, sur laquelle nous désirons garder notre entière liberté d'appréciation.

En résumé, qu'avons-nous dit?

Violet oxydiamine, p. 142, 1re col. — *Coton.* « Les nuances ainsi obtenues sont bien unies, elles n'ont pas plus de résistance à la lumière que les autres couleurs diamines, c'est-à-dire qu'au bout de deux ou trois jours d'exposition au soleil la nuance passe au brun, et au bout de dix jours, elle est dégradée en rouge chaudron terne. »

Laine et coton. « La résistance à la lumière est aussi faible que pour le coton. »

Soie et coton. « La solidité à la lumière est un peu plus grande que sur coton ou sur laine et coton. Après deux ou trois jours d'exposition, alors que ces dernières teintes sont déjà bruues, on n'observe pas de différence entre la soie exposée et celle qui ne l'est pas. »

Noirs au diaminogène, p. 183, 1re col. — « En résumé, les noirs au diaminogène offrent une très mauvaise résistance au chlore, une résistance modérée au savonnage et aux alcalis, une assez bonne résistance aux acides, et une bonne résistance à la lumière. Ils sont évidemment d'une préparation plus délicate que les noirs au campêche et sont plus coûteux. D'un autre côté, le bon marché actuel des noirs d'aniline rend difficile leur remplacement par d'autres noirs, surtout quand ces noirs n'ont pas les mêmes qualités. »

Page 278, 2e col. — « Nous avons examiné, dans un précédent numéro, les noirs diaminogène de la maison Cassella, qui, à côté de bonnes qualités, comme leur résistance à la lumière, ont d'autres défauts, en particulier leur prix élevé qui les rend inabordables pour la teinture en pièces. Car pour faire un bon noir il faut au moins 5 % de matière colorante; le prix seul de cette quantité de couleur est plus élevé que le prix de façon payé. Mais pour les filés et la bonneterie, ils ont un avantage sur le noir d'aniline, c'est qu'ils n'attaquent pas la fibre. »

Bleus lanacyl, p. 251, 2e col. — « Ces teintures, exposées à la lumière pendant tout le mois d'août, passent au noir.

« Soumises dix minutes à l'action d'un bain de savon à 10 gr. par litre chauffé à 60-65° B., elles deviennent plus bleues et le bain se colore en violet.

« Au foulon, elles deviennent également plus bleues.

« En résumé, les qualités de ces couleurs ne semblent pas repondre aux desiderata des fabricants. »

Page 348, 2e col. — « Disons simplement que si nous avions à faire un choix entre les *sulfocyanines* et les *bleus lanacyl*, tant sous le rapport de la résistance à la lumière et au savon, nous n'hesiterions pas. »

Nous n'avons rien dit ni rien affirmé en dehors de ces points que nous maintenons; ils sont donc les seuls à confirmer ou à infirmer. Il demeure entendu que les expériences des arbitres devront porter sur les échantillons que nous avons eu entre les mains et envoyés par les fabricants eux-mêmes, et non sur de nouvelles teintures qui pourraient être améliorées ou modifiées. H. K. L. L.

3. — Un abonné nous demande comment *préparer l'eau oxygénée pour le blanchiment de la laine?*

Réponse à **3.** — Voici un procédé qui nous a été communiqué par M. Juste Kœchlin.

On prépare deux solutions; la 1re renferme :

21 k. 800 bioxyde de baryum dans
40 litres d'eau.

La 2e est faite avec :

37 lit. 500 ac. sulfurique au quart.
0 lit. 500 ac. chlorhydrique.
20 litres d'eau.

On verse lentement la première solution dans la seconde en évitant que la température dépasse 25° C. Au besoin, on emploie de la glace pour éviter l'élévation de température. En hiver, on met 2 jours pour terminer l'opération : en été, 3 à 4. On filtre ensuite.

Le bioxyde de baryum doit être aussi divisé que possible, et on doit le remuer pendant toute la durée de la préparation.

4. — Question posée par un autre abonné :

Quel est le meilleur noir s'imprimant sur tissu foulardé en β-naphtolsodique, se développant comme le rouge paranitraniline et supportant le bain de teinture du diazo?

Note. — Le procédé Henri Schmid ne peut s'employer que pour le rouge à la paranitraniline.

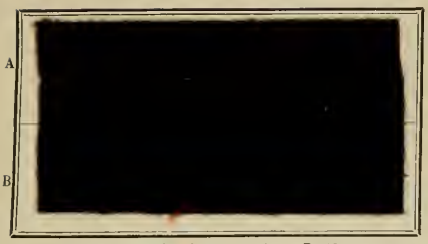
Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Corbeil. — Imprimerie Ed. Crété.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 13. Tome II. 1er janvier 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° I

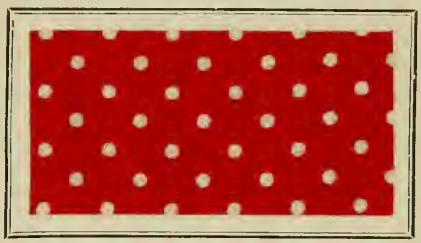


N° 1. Brun d'Alizarine rougeâtre R. (*Bayer*).

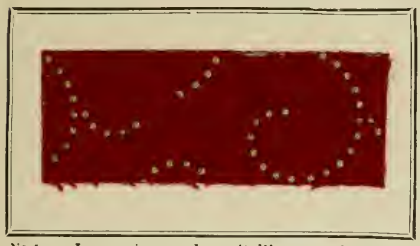
N° 2. — Brun d'Alizarine G. (*Bayer*).

A. Parties exposées à la lumière du 15 octobre au 10 décembre 1897. — B. Parties non exposées.

N° 3. — Bleu Sulfone *à l'acide B.* (*Bayer*)

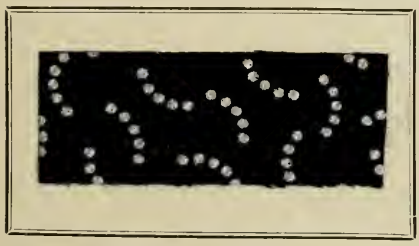


N° 4. — Blanc rongeant Alcalin sur rouge turc.

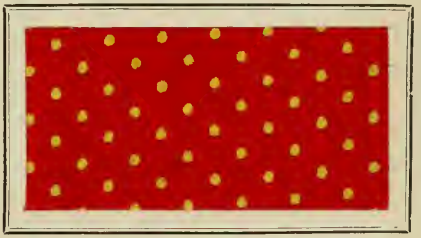


N° 5. — Impression poudre métallique sur tissu lainé.

N° 6. — Rose rongeant Alcalin sur rouge turc.



N° 7. — Impression poudre métallique sur tissu lainé.



N° 8. — Jaune rongeant Alcalin sur rouge turc

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 14. — Tome II — 1er février 1898

Horace KŒCHLIN

31 mai 1839 — 16 janvier 1898

Horace Kœchlin est mort à Rouen le 16 janvier dernier, succombant à une longue et bien cruelle maladie. Sa famille, ses amis, ont vu avec un profond désespoir la fin de celui qui leur fut si cher. Le monde scientifique et industriel apprendra avec émotion la disparition, en pleine force, de cet homme de haute valeur, portant un nom célèbre, qu'il a encore illustré par ses remarquables et nombreux travaux.

Descendant de toute une lignée de chercheurs et de travailleurs, Horace Kœchlin hérita de leurs qualités; mais ce qui frappait avant tout, chez lui, c'était son merveilleux esprit inventif. Sa carrière, trop courte, hélas ! est semée d'inventions d'une originalité frappante. Sa facile imagination, jointe à une observation sagace, lui ont fait réaliser une série de découvertes marquantes. Il eut le rare bonheur, dans sa jeunesse, d'avoir, pour le former, deux maîtres éminents : un théoricien, Paul Schützenberger, notre regretté collaborateur; un praticien, son propre père, Camille Kœchlin, dont il devait égaler la réputation, sinon la surpasser. Entre de telles mains, les qualités latentes de l'élève ne pouvaient que s'épanouir, et, arrivées à maturité, donner cette magnifique floraison qui a fait de Horace Kœchlin un des maîtres incontestés de l'industrie de la teinture et de l'impression.

Depuis sa naissance, à Glasgow (Écosse), le 31 mai 1839, jusqu'à sa mort à Rouen, la vie d'Horace Kœchlin fut une suite de déplacements. De Glasgow, son père vint à Rouen, puis il quitta la France pour la Russie et revint ensuite, en 1852, à Mulhouse. Son fils, Horace, avait alors douze ans. Il fit ses études au collège de cette dernière ville et suivit les cours de chimie qu'y professait alors Schutzenberger, dont il devint le préparateur. C'est dans la maison Steimbach-Kœchlin, sous la direction de son père, qu'il fit son apprentissage industriel qu'il compléta en allant passer deux ans à Glasgow (Écosse), dans la maison James Black.

D'Écosse, il revint à Déville-lès-Rouen, pour se familiariser avec la fabrication rouennaise; il entra chez M. Cordier. Dans cet établissement il commença à déployer cette activité extraordinaire, qui fut celle de toute sa vie. En quelques mois, c'était pour l'époque (1862) une grande entreprise, il installa le noir d'aniline; avec tous les procédés alors connus, il l'associa aux jaunes de chrome, au blanc réserve, etc.

Ses relations avec son patron se transformèrent en une vive affection qui ne devait cesser qu'à sa mort.

A cette époque, quoique très jeune encore, il avait déjà publié, en 1858, une *Note sur une nouvelle matière colorante rouge*; en 1859, une *Note sur un*

bleu d'aniline; en 1860, une *Note sur le vert de quinine*; en 1862, une *Note pour l'obtention du vert et du bleu sur article garance*; en 1865, une *Note sur l'application de la leucaniline* et *Sur un vert obtenu à l'aide de l'ac. chloro-naphtalique*, etc.

En 1864, Horace Kœchlin revint en Alsace, où il resta jusqu'en 1877, d'abord chez MM. Höfer-Grosjean, puis chez MM. Gros-Roman et Mazoyeau. Cette période de sa vie fut féconde en travaux, dont un grand nombre ne furent jamais publiés, mais qui servirent à améliorer les fabrications, à créer des genres nouveaux; il ne faut pas oublier qu'on était en plein dans les nouvelles couleurs d'aniline et que l'alizarine artificielle commençait à être lancée.

C'est en étudiant, pour appliquer ce produit, les huiles nitrées, chlorées et sulfurées, que Horace Kœchlin trouva son procédé classique de teinture en rouge turc à l'aide de l'ac. sulforicinique. Il était alors chimiste chez MM. Gros-Roman et Marozeau. J'avais été surpris, en étudiant cette question, de ne trouver aucun document sur son historique. C'est Horace Kœchlin qui m'apprit que la maison anglaise Walter Crumm, en achetant son procédé de MM. Gros-Roman, l'avait prié de ne rien publier.

Mais le plus souvent, ce fut l'ennui qu'il éprouvait à rédiger ses notes de travail qui fut cause du nombre relativement restreint de ses publications, comparé à celui des découvertes et des procédés qu'il trouva. Pendant cette période, outre ses travaux d'usine, où il apportait cette ingéniosité qui faisait de lui un collaborateur si précieux pour les établissements où il était, il fit connaître l'*Emploi de quelques mordants pour couleur garance*, les *Matières colorantes de l'écorce de Soga*, la *Teinture de la laine en vert d'aniline*, etc.

En 1877, Horace Kœchlin entra dans la maison Kœchlin-Baumgartner, de Lœrach, près Bâle; il y resta quinze ans, jusqu'en 1892. Ce fut, à tous les points de vue, l'apogée de sa carrière. Sans parler des nombreux perfectionnements et des créations nouvelles qu'il réalisa dans la fabrication des toiles peintes, et que, le plus souvent, il communiquait généreusement à ses confrères, il faut citer : l'emploi du bisulfite pour solubiliser les couleurs, procédé devenu aujourd'hui d'un usage courant; l'emploi des mordants doubles en teinture et en impression, et de nouveaux mordants comme le cobalt, le nickel, l'urane, le cérium; la découverte, avec O.-N. Witt, de l'indophénol; celle de la gallocyanine, dont l'importance industrielle n'a fait que progresser depuis quinze ans, chose assez rare pour être mentionnée.

Le blanchiment de la laine et du coton, l'emploi de l'oxyde d'étain pour la teinture en rouge alizarine, les mordants de chrome alcalins datent de cette époque. Quelques années après (1888), il réalisa le procédé de blanchiment du coton à la soude caustique qui, dans la pratique, porte, à tort, les seuls noms de Mather et Platt. Ces habiles constructeurs n'ont été, dans ce procédé, que les collaborateurs, précieux, il est vrai, de Horace Kœchlin; l'exploitation industrielle se fit en *commun*, et, l'habitude l'emportant, on en vint à dire couramment : le blanchiment Mather et Platt. A ce propos, je rapporterai un fait qui montre la modestie et le peu de cas que prenait Horace Kœchlin du soin de sa réputation.

Un de ses amis, comme il en avait tant, chimiste anglais éminent, publia, il y a peu de temps, une étude sur le nouveau blanchiment dans laquelle il ne fit aucune mention, par oubli, assurément, du nom de Kœchlin. J'écrivis à celui-ci pour l'en prévenir et lui dire combien était fâcheux un tel oubli, qui pouvait induire en erreur, et l'invitai à réclamer.

Il me répondit : « A quoi bon ? Je sais bien, moi, quelle est ma part dans cette affaire ; cela me suffit. »

L'Exposition de 1889 marque le point culminant de la brillante carrière de notre ami. Le joyau de la vitrine de la maison Kœchlin-Baumgartner était, pour ainsi dire, formé par les découvertes de son éminent collaborateur. A côté de la gallocyanine, de l'indophénol, on remarquait des pièces blanchies à l'eau oxygénée et une magnifique rosace formée par une vingtaine de couleurs obtenues par le diazotage sur fibre, de diverses amines : aniline, *p.*-nitraniline, toluidine, naphtylamine, dianisidine, safranine, benzidine, etc. Ce fut le début de ces couleurs faites directement sur la fibre et dont l'emploi est devenu si général.

Le jury lui décerna un grand prix et la croix de la Légion d'honneur. Voici comment s'exprimait notre collaborateur, M. Persoz, rapporteur :

« M. Horace Kœchlin, digne émule de son père, est l'un des hommes qui ont jeté, sur cette catégorie de chimistes, l'éclat le plus vif et le moins contesté. Nous ne froisserons certainement la susceptibilité de personne en disant que depuis des années M. Horace

Kœchlin occupe, parmi ses confrères français et étrangers, une situation hors de pair. Par l'importance de ses publications, la variété de ses découvertes, de son esprit inventif, il a contribué pour une immense part, non seulement aux progrès de la maison qu'il dirige, mais à ceux des établissements de tous les pays. »

Ce fut une grande joie pour son père, ce père à la mémoire duquel il avait voué un véritable culte. Lui n'était rien, son père était tout. Quand, pour le remercier d'avoir bien voulu s'occuper de la fabrication des échantillons imprimés destinés à mon *Traité des matières colorantes*, je lui annonçai que je mettrais quelques mots dans ma préface, il m'écrivit aussitôt :

« Je suis assez modeste pour savoir que je ne suis pas un homme éminent. Mais ne pourriez-vous pas, dans votre préface, rappeler le nom de mon père? Vous savez qu'il a fait faire beaucoup de progrès à notre industrie. Lui était un homme véritablement éminent, à idées larges et originales. »

Je m'empressai d'asquiescer à ce désir si honorable.

Le départ de Lœrrach, en 1892, marqua pour Horace Kœchlin la fin des jours prospères. Le destin, après l'avoir comblé de ses faveurs, par une ironie amère, s'acharna contre lui. Les dernières années de sa vie furent une suite de tribulations de toutes sortes, dont la plus grave fut l'apparition de la terrible maladie qui devait l'emporter. Il supporta, avec le calme des stoïciens antiques, les coups du sort. Ni les soucis d'affaires, ni les souffrances physiques, ne purent abattre son énergie; jusqu'au dernier jour, il lutta avec un courage indomptable, il eût triomphé, si la mort n'était venue arrêter ses efforts.

Les affaires auxquelles il s'intéressa successivement à Lyon et à Rouen ne réussirent pas. Ces échecs, en dehors des ennuis matériels qu'ils lui laissèrent, lui furent très sensibles, car il avait fondé de grands espoirs sur la réussite de ces entreprises; ils ne furent certainement pas étrangers à l'aggravation de sa maladie, qui nécessita une première opération faite à Bâle en 1894, et une seconde à Rouen à la fin de 1895.

Rétabli, il se consacra tout entier à son laboratoire où il travaillait avec ardeur du matin au soir. Trop peut-être, car il ne put jamais maîtriser son ardeur au travail quand une idée lui venait, et chaque jour en voyait éclore une nouvelle.

Arrivé à un âge où l'esprit se prête moins facilement au travail intellectuel, il étudiait avec ardeur les théories nouvelles de la chimie, et pour bien se mettre en tête les noms scientifiques actuels, il les écrivait, avec la formule, sur les flacons de son laboratoire. Je vois encore l'ahurissement des représentants de produits chimiques qui lui rendaient de fréquentes visites, en lisant ces noms incompréhensibles pour eux :

Éthanol (alcool éthylique), *éthanoïque* (ac. acétique), etc.

C'est en 1895 que nous parlâmes ensemble pour la première fois de la création du journal qui devait être : *La Revue générale des matières colorantes*. Je l'entretenais de mon *Traité des Matières colorantes artificielles*, alors en exécution, et je lui disais combien il était difficile, avec les progrès incessants de la science et de l'industrie, de tenir un livre au courant :

— Il faut faire un journal.

— Vous en seriez? lui demandai-je.

— Pourquoi pas ?

— C'est là un précieux concours; nous reparlerons de cette affaire. Pour l'instant, il faut terminer ce qui est commencé.

Quelques mois après, en 1896, paraissait mon ouvrage et, en 1897, nous fondions notre journal.

Ce fut sa dernière joie. Pendant quelques mois il nous seconda avec toute son activité; la *Revue* l'intéressait, le passionnait même, et rien ne lui causait plus de plaisir que quand on lui disait qu'elle comblait un vide. Aidé avec zèle par notre collaborateur M. Gros-Renaud, il étudiait lui-même les différentes applications qu'il donnait ensuite à nos lecteurs. Je rappellerai la teinture du coton avec l'alizarine sulfonée en présence d'un sel de baryum; l'emploi des nitrosophénols comme mordant des couleurs basiques, et enfin celui qui est le plus important par les applications qu'il est appelé à recevoir, est relatif à un procédé pour rendre aussi solide à la lumière que le rouge turc, le rouge de paranitraniline. Il attendait la prise de ses derniers brevets pour en publier une étude; la mort l'en a empêché.

Il laisse inachevés un grand nombre d'intéressants travaux dont quelques-uns peut-être pourront être terminés.

Un dernier rayon de joie vint illuminer ses derniers jours et lui fit oublier un instant ses cruelles souffrances : les Sociétés industrielles de Mulhouse et de Rouen lui décernèrent deux grands prix d'honneur pour ses

découvertes et les progrès dont lui sont redevables les industries de la teinture et de l'impression. De telles récompenses honorent tout à la fois ceux qui les décernent et ceux qui les reçoivent.

Pour apprécier la valeur de Horace Kœchlin, il faut avoir vécu près de lui et l'avoir aidé dans ses travaux. Là seulement on pouvait apprécier l'étendue de ses connaissances, son habileté d'expérimentateur, la justesse remarquable de son coup d'œil. Rien ne lui échappait. Dès qu'un résultat était contre ses prévisions, il répétait lui-même l'expérience.

Je ne voudrais pas terminer ce court aperçu d'une vie si bien remplie, sans dire, en quelques mots, ce que fut l'homme.

Horace Kœchlin, Horace, comme l'appelaient ses amis, de même que son père fut M. Camille et son grand-père M. Daniel, Horace rappelait, au physique et au moral, les Gaulois, nos ancêtres : très gai, aimant les joyeux propos, bon, généreux jusqu'à l'excès, un grand cœur, un caractère entier, une modestie rare, tels furent les traits principaux de son caractère. Jamais on ne faisait appel en vain à sa grande expérience ; il aimait obliger ses confrères en les faisant profiter de ce qu'il avait observé. Mais autant il aimait à converser avec quelqu'un qui venait franchement et loyalement le consulter, autant il détestait la fausseté de ceux qui, croyant mieux arriver à leur fin, finassaient avec lui. Ils n'obtenaient rien car il devenait muet, laissait parler le maladroit et peu à peu l'éconduisait vers la porte. Chaque jour son courrier lui apportait des demandes de renseignements auxquelles il répondait toujours. Quant à sa bourse, elle fut toujours largement ouverte à qui en eut besoin : on en profita, pour le lui reprocher ensuite. L'humanité est ainsi faite.

Marié en 1875 à Mlle Cécile Widemann, Horace Kœchlin laisse quatre enfants, une fille et trois garçons. A leur vaillante mère, qui montra, pendant la longue et si cruelle maladie de son mari, un courage et un dévouement au-dessus de tout éloge, à eux aussi, ces pauvres enfants privés si jeunes d'un père qui les entourait d'un amour profond, à leur famille tout entière, j'adresse, en mon nom et au nom de la rédaction de cette *Revue*, l'expression de notre respectueuse sympathie et de notre dévouement. Dans la cruelle épreuve qui les atteint, puissent ces sentiments sincères les réconforter !

LÉON LEFÈVRE.

Les obsèques de M. Horace Kœchlin ont été célébrées à Mulhouse le mercredi 19 janvier. Bien qu'il n'y ait eu aucune cérémonie à Rouen, notre collaborateur M. Piequet avait tenu à convoquer les membres du comité de chimie, pour conduire à la gare la dépouille mortelle de leur regretté collègue.

A Mulhouse, une nombreuse assistance suivait le corbillard, qui disparaissait sous de nombreuses fleurs et couronnes, parmi lesquelles on remarquait celles envoyées par les *Sociétés industrielles* de Mulhouse et de Rouen, la *Revue générale des matières colorantes*, etc., etc.

Au cimetière, notre collaborateur M. Albert Scheurer, au nom de la Société industrielle de Mulhouse, a prononcé les émouvantes paroles qui suivent :

Paroles prononcées par M. Albert Scheurer sur la tombe d'Horace Kœchlin.

Réunis ici même, il y a moins de huit ans, nous adressions nos derniers adieux au doyen de l'industrie de l'indienne, à Camille Kœchlin.

Aujourd'hui c'est son fils que nous avons la douleur d'ensevelir, son fils qui fut son successeur au milieu de nous, et l'on peut dire : son émule.

Il n'a pas atteint les limites de l'âge, il n'a pas parcouru une très longue carrière, c'est en pleine sève qu'il est tombé, au moment où son expérience, grandie, assagie par les plus dures épreuves, permettait, grâce à l'indomptable énergie dont il avait fait preuve, d'espérer un retour vers un avenir moins sombre.

Hélas ! la mort l'a brisé. Elle ne l'a pas laissé sortir de cette impasse terrible qui vit sombrer, avec ses forces physiques, toutes ses espérances.

Terrassé à cinquante-huit ans par un mal qui perpétrait son œuvre insaisissable en dépit des efforts de la science, Horace Kœchlin nous laisse l'exemple d'une carrière lumineuse et bien remplie. Il a marqué d'une trace profonde son passage dans l'industrie de l'impression, où son esprit inventif s'est attaqué à toutes les questions, frappant ses œuvres du cachet de son génie si personnel, si élégant, si observateur, si fécond.

La disparition d'un homme d'aussi haute valeur est une perte irréparable pour le Comité de chimie, pour la Société industrielle, pour la science, et nous le pleurons, car plus d'un parmi nous a été à même d'apprécier en lui, à la fois, le collègue et l'ami.

A Madame Horace Kœchlin, dont le dévouement admirable s'est élevé à la hauteur de tous les sacrifices, à ses enfants pour

lesquels nous nous sentons pénétrés de la plus profonde pitié, à leur famille toute entière dans laquelle la solidarité est une tradition, j'adresse, au nom de la Société industrielle et de son Comité de chimie, l'expression de notre profonde tristesse.

Ami, dors en paix sous cette terre d'Alsace à laquelle tu viens demander le suprême repos.

DIRECTION TECHNIQUE DE LA REVUE

A la suite de la mort de notre éminent directeur technique, il a été décidé que la partie importante dont il était chargé serait confiée à un comité de chimistes industriels, amis et admirateurs du regretté Horace Kœchlin. Nous en indiquerons la composition dans notre prochain numéro.

147

VISCOSE ET VISCOÏD

Par M. Léon LEFÈVRE.

Si le hasard a joué un certain rôle dans quelques découvertes, il faut bien reconnaître que, généralement, elles sont le fruit de l'observation et de la recherche. Pour la viscose et le viscoïd, il ne peut y avoir aucun doute, ce sont les remarquables travaux qu'ils poursuivent sur les composés cellulosiques depuis de longues années, qui ont conduit MM. Cross, Bevan et Beadle à ces nouvelles et originales applications de la cellulose.

On sait que le coton à l'état pur est le type chimique de la cellulose. Le lin, le chanvre, la ramie, fournissent aussi des celluloses qui se rapprochent très près du coton ; au contraire, les celluloses extraites des bois ou des pailles en diffèrent sous bien des rapports.

Les industries qui ont pour base la cellulose ont été longtemps presque exclusivement mécaniques (filature, tissage, papier de chiffon, etc.); la chimie n'y intervenait que pour nettoyer les fibres, par le blanchiment, ou en modifier la nuance par la teinture.

La découverte du coton-poudre (nitro-cellulose) fut le premier exemple d'un corps dérivant de la cellulose par une réaction chimique; outre ses qualités explosives, la nitrocellulose jouit de la propriété de se dissoudre dans l'alcool et l'éther; cette solution constitue le collodion. Rendre soluble la cellulose même et tirer un parti industriel de ces solutions a été une question très travaillée; et cependant jusqu'à la découverte de la viscose, les applications des solutions cellulosiques étaient relativement peu nombreuses.

Les dissolvants connus de la cellulose, en laissant de côté ceux qui agissent seulement sur les éthers cellulosiques (nitro, acéto et benzocellulose), sont de nature neutre, acide ou alcaline.

Comme solvant neutre, il y a le chlorure de zinc en solution aqueuse concentrée à 40 %, la cellulose s'y dissout par une longue digestion à 90-100° C.

La solution du même chlorure, dans deux fois son poids d'ac. chlorhydrique concentré, agit sur la cellulose instantanément à froid ; c'est un dissolvant acide.

Enfin l'oxyde de cuivre hydraté (3 %) dans l'ammoniaque aqueuse (15 % NH^3) dissout rapidement à froid la cellulose, en dissolution alcaline.

A ces solvants, est venu s'ajouter celui découvert par MM. Cross, Bevan et Beadle : l'action du sulfure de carbone sur la cellulose alcaline, solvant qui est la base de l'industrie nouvelle de la viscose et du viscoïd.

Les moyens anciens de dissoudre la cellulose n'ont jamais trouvé d'application industrielle importante; tout au plus peut-on citer l'imperméabilisation relative des étoffes par l'emploi de la cuprocellulose, et l'utilisation de la solution au chlorure de zinc, pour la fabrication des filaments destinés aux lampes électriques à incandescence.

Au contraire, la découverte, par MM. Cross, Bevan et Beadle (1), du sulfocarbonate soluble de cellulose d'où dérivent viscose et viscoïd, a ouvert une nouvelle voie en dotant l'industrie d'un produit économique, doué de propriétés particulières qui le rendent apte à une foule d'applications les plus diverses et les plus intéressantes. Il est nécessaire, pour bien faire comprendre la découverte des chimistes anglais, de donner quelques indications sur leur travail.

Alcali-cellulose. — C'est le chimiste anglais Mercer qui, en 1843, découvrit l'action des alcalis sur la cellulose ; cette action, appelée depuis mercerisage, fait l'objet depuis quelque temps de nombreux brevets d'une valeur contestable (2). Dans cette action, il se forme une combinaison de la cellulose et de l'alcali que MM. Cross, Bevan et Beadle appellent *alcali-cellulose*, ayant approximativement la formule $C^6H^{10}O^5NaOH$ ou $C^6H^{10}O^5 2NaOH$; ces corps sont le point de départ de la fabrication de la cellulose soluble.

Pour préparer l'alcali-cellulose, on fait digérer une cellulose pure: coton, ou lin blanchi, pâte de bois chimique, papier, etc., finement divisée avec environ 2 à 3 fois son poids de soude caustique renfermant de 15 à 20 %

(1) B. P. 8700, mai 1892; B. P. 70999, 12 janv. 1893 et additions : B. F. 261540, 23 nov. 1896. — Cross, Bevan et Beadle. *Bul. Soc. chim.*, 1893, **9**, p. 295.

(2) Cette *Revue*, 1897, 1, p. 126, 297.

de NaOH. Il se forme la cellulose avec 2NaOH. Pour faciliter l'action de la soude et diminuer la quantité à employer, on traite, au préalable, la cellulose par un acide faible soit à froid plusieurs heures (1 p. HCl, 99 p. H^2O ou 2 p. SO^4H^2 et 98 p. H^2O), soit en faisant digérer avec 1 p. HCl dans 200 p. H^2O et séchant à 60-80° C., soit enfin en mettant la cellulose avec 5 p. SO^4H^2 (2 p. SO^4H^2 et 100 p. H^2O) dans un digesteur et chauffant quelques minutes à 130-140° C. On enlève la pression, élimine l'acide par un lavage à l'eau, et exprime jusqu'à ce que la cellulose ne renferme plus que 40 à 50 % d'eau. L'action des acides a pour but de rendre la cellulose friable et de l'amener à un état très divisé. Dans cet état, il faut moitié moins d'alcali, car il se forme le composé cellulosique avec un seul NaOH qui demande moitié moins de sulfure. Pour activer l'action de l'alcali, on remue constamment, il faut aller aussi vite que possible (moins d'une heure) pour éviter la carbonatation par l'ac. carbonique de l'air.

Quand le mélange est bien homogène, on le laisse quelques jours à une température d'environ 20° C. en vases fermés de petites dimensions; il est prêt alors à soumettre à l'action du sulfure de carbone. Il faut éviter toute élévation de température qui détruirait le produit.

Cellulose thio-sulfocarbonate de sodium ou cellulose-xanthate de sodium. — L'alcali-cellulose, traité en vase clos, à la température ordinaire par le sulfure de carbone, entre en réaction. Après 1 à 3 h. d'agitation, il se forme une masse jaunâtre formée de cellulose thio-sulfocarbonique, que l'on peut représenter par la formule :

$$CS\begin{cases}OX.ONa\\SNa\end{cases}$$

XONa étant un alcali-cellulose.

Pour la cellulose non traitée par les acides, la réaction réussit le mieux avec les proportions de réactif correspondant aux formules suivantes :

$$C^{12}H^{20}O^{10}, 4NaOH, 2CS^2, 30 \text{ à } 40\ H^2O$$

Le thio-sulfocarbonate se dissout facilement dans l'eau, en toute proportion. Cette solution précipitée par le sel marin ou par l'alcool fort donne le produit à l'état presque pur. Redissous dans l'eau, il fournit une dissolution presque incolore d'une viscosité extraordinaire, d'où son nom de *viscose*. Pour les usages, la solution de viscose doit renfermer environ 10 % de cellulose en poids.

La *viscose* est donc une solution aqueuse de cellulose combinée ou associée à la soude et au sulfure de carbone.

Pour expliquer ces faits curieux, les auteurs sont partis de l'idée que la cellulose, comme les sucres, est un polyalcool et alors, en comparant leur réaction à celle du sulfure de carbone sur l'alcool sodique, qui donne l'éthylthiocarbonate ou xanthate de sodium, ils sont arrivés à cette conclusion qu'il se formait un alcali-cellulose xanthique.

Ce composé possède les propriétés suivantes :

Sa solution, ou *viscose*, abandonnée un certain temps, se coagule spontanément, en donnant un coagulum solide et ferme de cellulose hydratée, qui peu à peu se rétrécit en conservant la forme du vase qui le contient. Ce produit solide constitue le *viscoïd*. Pendant cette dessiccation, il y a départ du sulfure de carbone et de soude et régénération de la cellulose. Cette cellulose, comme réaction chimique et comme composition, correspond exactement à la cellulose ordinaire, mais son état physique est profondément modifié; de fibreux, qu'est le produit primitif, il est devenu continu; c'est cet état qui communique au nouveau corps ses principales propriétés.

Si au lieu de laisser la solution de viscose s'évaporer lentement, on la chauffe au-dessous de 40° C., en couches minces, sur des plaques de verre, il n'y a pas de décomposition sensible; la substance sèche reste complètement soluble. Mais si on chauffe à 70°-80° C., la solution s'épaissit rapidement, et à 80°-90° C. la coagulation est presque instantanée. La régénération de la cellulose résulte de la dissociation du sulfocarbonate cellulosique; aussi, les agents qui réagissent sur les composants de ce corps, comme les acides et les sels acides, les sulfites et les oxydes métalliques, accélèrent la décomposition en produisant la coagulation.

En résumé, la cellulose traitée par un alcali et ensuite par le sulfure de carbone forme un dérivé alcalin sulfuré soluble en toute proportion dans l'eau en donnant une liqueur très visqueuse appelée *viscose*. La viscose, sous diverses influences, se décompose en ses constituants et régénère une cellulose douée de nouvelles propriétés dues à sa nouvelle structure continue, on l'appelle *viscoïd*.

Les applications de la viscose et du viscoïd découlent des propriétés de ces corps; nous allons les résumer d'après les brevets et diverses communications de MM. Cross, Bevan et Beadle.

Application de la viscose. — *Papier.* — La viscose sert au collage des pâtes à papier, une quantité de viscose contenant 2 à 3 % de cellulose sèche suffit à augmenter de 30 à 50 % la résistance du papier. On opère en mêlant la viscose à la pâte dans les piles et en précipitant la cellulose de la viscose, autour des fibres de la pâte, à l'aide d'un sel métallique qui forme, par double décomposition, un sulfocarbonate très soluble, lequel se décompose en sulfure de carbone et sulfure métallique. Le sulfate de zinc convient parfaitement, car il élimine la plus grande partie du sulfure à l'état de sulfure de carbone et le reste sous forme de sulfure de zinc blanc sans action sur le sulfate d'alumine contenu dans la pile.

La viscose augmente la résistance du papier

parce qu'elle emprisonne les fibres de la pâte ; celle-ci retient son eau pendant un temps plus long lors de son passage dans la machine, ce qui facilite l'entre-croisement des fibres. De plus, la présence d'une substance gélatineuse lors du passage entre les rouleaux et le retrait qui accompagne la déshydratation augmentent la résistance du papier fini, augmentation de résistance pouvant aller jusqu'à 80 %. Cette différence dans la résistance est encore plus grande si l'on compare des papiers mouillés.

C'est surtout les gros papiers et les papiers d'emballage que l'on colle à la viscose.

Une autre application de la viscose est l'apprêt des papiers. On dépose sur ceux-ci une solution de viscose, que l'on décompose à chaud; on cylindre ensuite ; la cellulose régénérée adhère fortement et l'on obtient ainsi des papiers unis dont l'aspect et les propriétés sont remarquables. Ils résistent à l'eau bouillante et peuvent se teindre comme des étoffes. Il y a donc une certaine analogie entre les papiers *viscoïdés* et les papiers *pégamoïdés*.

Jusqu'ici les essais tentés pour utiliser la viscose au collage et à l'apprêt des papiers blancs n'ont pas donné les résultats voulus.

Tissus. — *Couchage et gaufrage*. — Comme les papiers, les tissus peuvent recevoir une couche mince de viscose, que l'on fixe par la chaleur; la pellicule de cellulose qui se dépose est très flexible et aussi élastique que l'étoffe. On peut donc obtenir des dessins par gaufrage ou estampage et, en donnant aux tissus le grain du chagrin ou du maroquin, on fabrique des imitations de peau qui servent à la reliure et à la fabrication de tous autres objets. C'est encore une concurrence sérieuse aux tissus pégamoïdés.

Apprêt. — C'est là une importante application de la viscose, d'un grand intérêt pour les tissus légers de lin et de coton. On imprègne ceux-ci de viscose mélangée à du kaolin; on cylindre et on fixe par la chaleur. Le kaolin reste emprisonné par la cellulose régénérée; il en résulte un bel apprêt permanent qu'on peut laver impunément, blanchir, teindre et même savonner au bouillon, sans altérer en rien l'aspect du tissu.

On voit de suite les avantages considérables de cet apprêt de cellulose sur cellulose sur l'apprêt ordinaire à l'amidon ou au kaolin seul, qu'un simple lavage à l'eau fait disparaître.

Impression. — Au lieu d'imprégner entièrement le tissu de viscose, on peut la déposer par places, à l'aide de l'impression; on obtient ainsi des effets de blanc sur blanc ou sur couleur, des damassés imprimés, etc. C'est la maison Grafton d'Accrington qui a commencé ce nouvel article. Les effets de blanc et de double teinte s'obtiennent en ajoutant une certaine quantité de kaolin à la viscose. On imprime sur tissu blanchi ou écru, on vaporise pour décomposer le xanthate de cellulose, et celle-ci, en se déposant, retient mécaniquement le kaolin. Ensuite on lave, savonne et blanchit si besoin en est. Sur le tissu ainsi préparé, on imprime des dessins à une ou plusieurs couleurs, puis on termine comme d'habitude (échantillons nos 9, 10 et 11).

On peut faire l'inverse, c'est-à-dire imprimer la viscose sur le tissu teint.

M. Horace Kœchlin a remarqué que si on remplace, dans la fabrication même de la viscose, la cellulose par l'oxycellulose, et que l'on fixe, comme ci-dessus, la solution sur le tissu, on constate, en imprimant une couleur basique simplement épaissie sans aucun mordant, qu'il y a coloration uniquement aux endroits où il y a de l'oxycellulose déposée, le reste du tissu demeure blanc. Ce procédé donne donc des effets opposés à ceux obtenus par le procédé ordinaire puisque, au lieu de tons clairs, on a des tons foncés.

La gravure pour l'impression de la viscose doit être excessivement profonde.

Il est probable que l'idée d'employer la viscose pour obtenir des effets de blanc sur blanc a été inspirée par un article du même genre fabriqué, il y a déjà deux ans, par la maison Scheurer-Lauth, à l'aide du tungstate de baryte. Cet article, au dire de certains, serait plus beau et plus transparent, mais offrirait moins de résistance au lavage et au temps. D'où cette conclusion que ces deux articles doivent convenir à des emplois différents.

Applications du viscoïd. — Le viscoïd, par sa nature même, sert à produire des solides. Nous avons dit que la viscose en couches peu épaisses se transformait en viscoïd; on a utilisé cette propriété pour faire des *pellicules* minces et transparentes.

Pour cela, il suffit de verser la viscose sur des plaques en verre ou en fer que l'on sèche à une douce chaleur, et porte ensuite à 80-90° C. Le xanthate se décompose, avec départ du sulfure de carbone, et il reste une pellicule continue de cellulose souillée de sulfures. On détache la feuille et on la lave en la plongeant dans l'eau chaude. Au besoin, on la blanchit au chlorure de chaux. On a ainsi des feuilles d'une force et d'une élasticité remarquable, imperméables à la graisse et qui se laissent colorer avec facilité. Sous ce rapport, la cellulose régénérée montre plus d'affinité pour les couleurs que la cellulose fibreuse ordinaire.

Si, au lieu de dessécher la viscose en couche mince, on la laisse en grandes quantités, elle se transforme en masses de viscoïd d'une grande dureté et qui se laissent facilement travailler. La viscose seule donne un produit noirâtre, ayant l'apparence de la corne; en la mélangeant avec de l'oxyde de zinc, on a des solides blancs opaques, avec les oxydes de fer on a des corps bruns et rouges, avec du charbon des solides noirs qui imitent l'ébonite, mais sont beaucoup plus résistants. Avec la poussière de bois ou de bouchon, on obtient des produits plus légers que l'eau,

Ces solides diversement colorés servent à faire une foule d'objets : des manches d'outils, des parapluies, des cannes, des instruments de chirurgie, des appareils d'installation électrique, des boutons, etc., etc. : il y a là toute une nouvelle industrie des plus intéressantes.

Par la variété de leurs applications et le bon marché des matériaux mis en œuvre, la viscose et le viscoïd semblent appelés à un avenir sérieux. Leur importance est déjà très grande pour quelques emplois spéciaux, comme le collage du papier, l'apprêt des tissus, la fabrication des solides.

Sous certains rapports, ces produits se rapprochent du pégamoïd ; l'avenir seul peut indiquer qui l'emportera comme utilité de ces nouvelles et intéressantes applications de la cellulose (1).

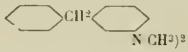
146

Sur les couleurs dérivées de la diméthylaniline *m.*-benzylée (diphénylméthane *m.*-aminodiméthylé), par M. Ed. Grimaux.

On sait que la diméthyl-*m.*-toluidine se condense, avec l'oxychlorure de carbone et des tétraalcoyldiaminobenzhydrols pour donner des matières colorantes bleues ou d'un violet bleu. J'ai voulu voir comment se comporterait, au point de vue des matières colorantes, la diméthylaniline-*m.*-benzylée, dont la constitution est analogue à celle de la diméthyl-*m.*-toluidine.

Diméthyl-*m.*-toluidine. Diméthylaniline-*m.*-benzylée.

Cette base pourrait être rapportée au diphénylméthane, et appelée diphénylméthane-*m.*-aminodiméthylé.



On a préparé cette base en réduisant, par le chrome stanneux, le diphénylméthane-*m.*-nitré et méthylant le diphénylméthane-*m.*-aminé, ainsi obtenu, qui fond à 44° C.

La nouvelle base se présente sous l'aspect d'un corps huileux : comme c'est une base tertiaire, j'ai essayé l'action de l'oxychlorure de carbone en présence du chlorure d'aluminium, la réaction est très violente, il se forme une résine jaune, sans trace de matière colorante.

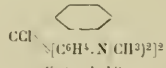
J'ai alors opéré par condensation avec le tétraméthyldiaminobenzhydrol en présence d'acide sulfurique concentré. La leucobase qui prend naissance est oxydée par l'oxyde de plomb.

Il se produit une couleur verte que l'on isole à l'état de chlorozincate peu soluble. Elle teint comme le vert malachite, mais les teintes sont plus ternes, la petite quantité de matière avec laquelle on opérait ne permettait pas une nouvelle purification.

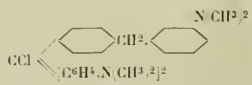
Si la condensation s'était faite en *para*, par rapport au groupe $N(CH^3)^2$, les analogies portent à croire que l'on aurait obtenu une matière colorante violette. Le fait qu'il se forme un vert analogue au vert malachite permet de croire que la condensation de l'hydrol s'est faite sur le groupe C^6H^5 non substitué.

M. Noelting, en effet, en condensant, avec l'hydrol, de la dibenzylaniline, a obtenu un vert, lequel prend naissance par suite de la soudure sur l'un des groupes C^6H^5, de la dibenzylaniline.

La couleur obtenue avec la diméthylaniline-*m.*-benzylée paraît donc devoir être considérée comme un dérivé aminobenzylé du vert malachite, ainsi que l'indiquent les deux formules suivantes :



Vert malachite.



Vert de diméthylaniline-*m.*-benzylée.

143

DOSAGE DES INDIGOS. — ÉTUDE DE LA MÉTHODE DE M. J. BRANDT. — DOSAGE PAR EXTRACTION AVEC L'ACIDE ACÉTIQUE GLACIAL (2)

Par M. Albert BRYLINSKI.

Au moment où la *Revue générale des matières colorantes et des industries qui s'y rattachent* a publié la méthode de M. J. Brandt, pour le dosage des indigos par extraction à l'aniline (3), nous avons immédiatement commencé à l'appliquer pour doser l'indigo en présence sur des échantillons de tissu bleu cuvé.

Ces échantillons étaient épuisés par deux procédés : les uns dans un appareil à extraction de Soxhlet, les autres dans un tube de verre percé

(1) Nous adressons nos sincères remerciements à M. Besselièvre fils, de Maromme, M. Leitenberger, de Cosmanos-Josefshal, et MM. Schaeffer, de Pfastatt, qui ont mis gracieusement à notre disposition des échantillons de leur fabrication.

(2) Ce travail a été présenté au comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse dans sa séance du 8 décembre 1897. — Voir *R. M. C.*, t. II, p. 35.

(3) Voir *Revue des mat. col.*, 1897, t. I, p. 43; t. II, p. 26.

par le fond où ils étaient enroulés. Ce tube était accroché par un fil de fer au bouchon d'une fiole triangulaire, où l'on maintenait l'aniline en ébullition, et un tube réfrigérant laissait goutter l'aniline condensée directement sur le tissu. Ce second dispositif est donc aussi voisin que possible de celui qu'a décrit M. J. Brandt. On arrivait, avec les deux appareils, à une extraction parfaite de l'indigotine.

Nous avons été frappé par les faits suivants :

1° Plus on prolonge la durée de l'ébullition, toutes choses égales d'ailleurs, plus les résultats obtenus sont faibles;

2° Quand on extrait dans un appareil de Soxhlet, où il faut surchauffer l'aniline bouillante pour faire traverser tout l'appareil aux vapeurs, on obtient des résultats plus faibles qu'avec l'autre dispositif.

Ces faits semblaient indiquer une destruction partielle de l'indigotine par l'aniline bouillante, et nécessitaient une étude complète de la méthode que nous allons exposer, dans l'ordre même où nous avons été amené à exécuter les essais. Les conclusions de cette étude furent les suivantes :

La méthode d'extraction à l'aniline est entachée de deux causes d'erreur agissant en sens inverse et ne se compensant pas en général :

1° L'aniline bouillante détruit partiellement l'indigo ;

2° L'indigo cristallisé dans l'aniline contient, même après lavage aux acides et à l'alcool, de l'aniline d'interposition.

Le premier de ces faits donne lieu à des erreurs « en moins » variables suivant la durée de l'extraction, le second donne lieu à des erreurs « en plus » variables suivant les conditions de la cristallisation.

I. *Action de l'aniline bouillante sur l'indigo.*

Je suis parti pour tous les essais suivants de l'indigo obtenu dans mes dosages sur tissu cuvé; cet indigo était donc, sinon chimiquement pur, du moins « pur au point de vue du dosage » par cette méthode et devait se retrouver quantitativement au bout de l'opération.

Cet indigo fut analysé par la méthode de M. Brandt, appliquée exactement telle qu'elle est décrite, mais en prolongeant la durée de l'extraction.

1er Essai.

Durée de l'ébullition : 4 heures.

Indigo pesé.....	gr. 0,113
— retrouvé.....	— 0,077
Perte.....	— 0,036
Soit.....	32 %

2e Essai.

Durée de l'ébullition : 16 heures.

Indigo pesé.....	gr. 0,158
— retrouvé.....	— 0,090
Perte.....	— 0,068
Soit.....	43 %

La perte pouvait être due à ce fait que le filtre est abîmé par la liqueur et perd du poids; il n'en est rien, comme le montre l'essai suivant: sur un filtre taré on fait passer la même quantité d'aniline qu'on a employée dans les dosages, neutralisée par le même poids d'acide chlorhydrique, et on lave de la même façon à l'eau et à l'alcool. On fait en somme un dosage complet en supprimant l'indigo.

Le filtre, retaré après dessiccation, avait gagné 0 gr. 001. — Les pertes ne pouvaient donc pas être attribuées au filtre; elles ne pouvaient provenir que de l'action de l'aniline sur l'indigo.

Pour pousser cette action aussi loin que possible, nous l'avons étudiée en tube scellé, sans monter toutefois jusqu'à la température de distillation sèche (accompagnée de décomposition) de l'indigotine.

0,5 gr. d'indigo pur
et 10 gr. d'aniline sont chauffés ensemble en tube scellé à 270° C. pendant 6 heures. On laisse refroidir le tube, on le vide, on rince à l'eau, et on neutralise le tout avec de l'acide chlorhydrique.

On filtre ; il ne reste sur le filtre qu'une petite quantité de goudrons totalement solubles à l'alcool ; l'*indigo a complètement disparu* ; il a été transformé en un produit soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, qui est très vraisemblablement de l'aniline (1).

II. *Recherche de l'aniline d'interposition dans l'indigo cristallisé de l'aniline.*

Nos premiers essais d'extraction de l'indigo par l'acide acétique (méthode que nous exposerons plus loin en détails) furent faits sur le même indigo cristallisé dans l'aniline qui nous avait servi aux essais précédents. Or, au lieu d'accuser une teneur en indigotine de 100 %, cet indigo n'en accusa jamais plus de 90 %.

Exemples :

1er Essai	Indigotine	89,4 %
2e —	—	89,7 —

La méthode ne pouvait être incriminée, puisqu'elle donne des résultats quantitatifs avec l'indigotine cristallisée dans l'acide acétique. Il devait y avoir une impureté dans l'indigo cristallisé dans l'aniline, et cette impureté ne pouvait guère être que de l'aniline d'interposition.

Rien d'étonnant d'ailleurs à ce que cette aniline résistât au lavage à l'alcool qui n'atteint que la surface des cristaux, puisque ces cristaux, non broyés, ne cèdent rien aux acides, comme le montre l'essai suivant :

0 gr. 296 de cristaux sont mis en suspension dans l'acide sulfurique à 2 % qu'on maintient une demi-heure en pleine ébullition. On laisse

(1) On sait que l'aniline a été découverte dans la distillation sèche de l'indigo.

refroidir, on filtre sur filtre taré, lave, sèche et pèse. On retrouve 0 gr. 295 d'indigo, c'est-à-dire que la perte de poids est pratiquement nulle. Le filtrat et les eaux de lavage ne donnent pas les réactions de sulfate d'aniline (1).

Il fallait donc, pour déceler l'aniline, redissoudre les cristaux dans un autre véhicule. 0 gr. 5 de cristaux furent épuisés par l'acide acétique ; on laisse refroidir, on étend d'eau et on filtre. On lave à l'eau bouillante et à l'alcool.

Le filtrat, les eaux et l'alcool de lavage sont extraits à l'éther. L'aniline a été transformée, par son ébullition prolongée avec l'acide acétique glacial, en acétanilide, et cet acétanilide passe en majeure partie dans l'éther.

La couche éthérée est décantée dans un petit ballon et on évapore l'éther au moyen d'un courant d'air ; puis on met dans le ballon de l'acide chlorhydrique concentré étendu de son poids d'eau. On fait bouillir 5 minutes : l'acétanilide passe à l'état de sel d'aniline.

On laisse refroidir, on ajoute un peu de nitrite de soude, et on copule avec une solution alcaline de sel R (sel de sodium de l'acide β-naphtol disulfonique [**2.3.6**]). On obtient une coloration rouge orangé nettement caractéristique d'un diazo. La présence de l'aniline se trouve donc démontrée.

Conclusions.

Il reste à voir si les défauts que nous venons de signaler infirment complètement la valeur de la méthode à l'aniline. Ce n'est pas l'avis de son auteur. M. Brandt a obtenu d'excellents résultats en réduisant au minimum (1/2 heure à 3/4 d'heure) la durée de l'extraction. Il est possible que dans ces conditions, la quantité d'aniline interposée et la perte en indigo soient toutes deux assez faibles pour se compenser assez exactement, et que les différences obtenues rentrent alors dans les erreurs courantes d'analyse.

Mais il nous semble que cette nécessité d'opérer très rapidement est un inconvénient considérable ; elle sacrifie d'avance toutes les analyses qui auraient duré un peu trop longtemps, et enlève à la méthode de sa généralité en ne permettant pas de l'appliquer à l'indigo fixé sur tissu.

De plus il nous semble qu'une méthode présentant deux causes d'erreur de ce genre doit toujours laisser un doute dans l'esprit de l'opérateur sur l'exactitude des résultats obtenus, ou du moins nécessiter un plus grand nombre d'essais concordants pour présenter une entière sécurité.

Nous avons donc cherché à remplacer l'aniline par un autre dissolvant ne prêtant pas aux mêmes critiques, et notre choix s'est arrêté sur l'acide acétique glacial.

(1) Il n'en est pas de même quand on broie d'abord les cristaux.

Méthode à l'acide acétique.

Cette méthode présente, sur la méthode à l'aniline, l'avantage de donner des résultats sûrs, et d'être applicable au dosage de l'indigo fixé sur tissu. Par contre, l'extraction à l'acide acétique est beaucoup plus longue qu'avec l'aniline, ce qui n'est pas un très grand inconvénient, puisqu'on peut la laisser marcher toute seule avec un appareil approprié.

Le principe de la méthode repose sur ce fait que l'acide acétique glacial bouillant dissout des quantités notables d'indigo, tandis que l'acide à 20 ou 30 %, froid n'en dissout pas du tout.

La solubilité de l'indigo dans l'acide bouillant étant assez faible, il importe, pour gagner du temps, d'employer un appareil permettant une extraction aussi rapide que possible. Après quelques tâtonnements, nous avons choisi l'appareil à épuisement de Soxhlet en observant les précautions suivantes :

On dépose l'indigo à doser dans un filtre de Soxhlet d'un diamètre un peu plus fort que celui de l'appareil, et on fait au filtre un pli longitudinal, de façon que ses parois, s'appliquant sur le verre de l'appareil à la façon d'une lame de ressort, le maintiennent dans la position qu'on veut lui donner.

La position la plus favorable est celle qui est indiquée sur la figure 11. S'agit-il de doser l'indigo sur un échantillon de bleu cuvé, on le roule sur lui-même et on le met dans la position même que nous avons indiquée pour le filtre. On peut aussi, bien entendu, opérer la suspension du filtre (ou de l'échantillon) au moyen de fils de platine passant dans le bouchon supérieur. Le position du filtre est de première importance pour la durée de l'extraction (1).

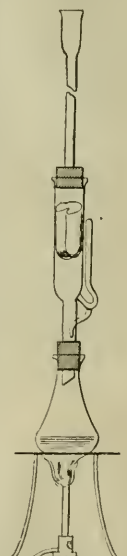


Fig. 10.

Comme réfrigérant, il faut employer un tube de verre long et de fort diamètre (environ 1 centimètre de diamètre intérieur). Enfin la fiole triangulaire contenant l'acide acétique est chauffée sur une toile métallique par la flamme du gaz. On règle l'ébullition aussi forte que possible, tout l'acide étant condensé dans le tube réfrigérant, et on laisse l'appareil livré à lui-même jusqu'à ce que l'acide acétique passe incolore.

L'extraction terminée, on laisse refroidir ; on verse le contenu de la fiole triangulaire dans un

(1) On arrive dans ces conditions à épuiser 0 gr. 150 indigo pur en 5 heures.

gobelet en verre, et on l'étend de quatre fois son poids d'eau froide. On rince la fiole à l'eau bouillante; s'il reste un peu d'indigo attaché aux parois, on le redissout dans une faible quantité d'acide acétique bouillant, et repréci-pite dans l'eau. Les eaux de lavage sont jointes au liquide primitif.

On laisse reposer le liquide quelques minutes; le précipité se rassemble en flocons. On filtre sur filtre taré (on emploie avec avantage la filtration avec pression réduite). On lave à l'eau bouillante, à l'alcool et à l'éther. On sèche à 110° C. et on pèse.

Un lavage soigné à l'alcool et à l'éther est ici indispensable, car l'acide acétique extrait des bouchons et du filtre (ou de l'échantillon) une substance qui précipite partiellement par l'eau, en restant soluble dans l'alcool et l'éther.

Quand on essaye au contraire de précipiter l'indigo par neutralisation, avec l'ammoniaque par exemple, on obtient toujours des résultats trop forts; l'impureté est donc ramenée par les alcalis à l'état de corps insoluble dans l'alcool et l'éther, ce qui semble la caractériser comme étant une acétylcellulose.

Nous donnons encore ci-dessous quelques résultats d'analyses effectuées par cette méthode.

1° *Indigo cristallisé dans l'aniline, et lavé à l'acide chlorhydrique étendu, à l'eau et à l'alcool.*

	Indigo pesé.	Indigo trouvé.	Indigotine.
	gr.	gr.	gr.
a)	0,169	0,151	89,4 %
b)	0,136	0,122	89,7 %

2° *Indigo cristallisé dans l'aniline puis dans l'ac. acétique et lavé.*

	Indigo pesé.	Indigo trouvé.	Perte.
	gr.	gr.	gr.
a)	0,056	0,056	0,000
b)	0,022	0,023	—0,001
c)	0,169	0,168	0,001

3° *Indigo pur* B. A. S. F. *séché à 110° C.*

	Indigo pesé.	Indigo trouvé.	Perte.
	gr.	gr.	gr.
a)	0,096	0,095	0,001
b)	0,1245	0,1242	0,0003

Ces résultats nous semblent une bonne vérification de la méthode; le dernier démontre de plus la grande pureté de l'indigo de synthèse de la Fabrique badoise.

Mulhouse, janvier 1898.

151

DES MORDANTS DANS LA TEINTURE ET L'IMPRESSION

Par M. Ch. GROS-RENAUD.

VI. — MORDANTS DE NICKEL ET DE COBALT

C'est vers 1825 que le manufacturier et professeur Bancroft, de Manchester, fit la première application de ces sels à la teinture en cochenille. Sacc, en 1861, dans sa publication sur la garance, mentionne, parmi les mordants applicables dans la teinture et unis à l'alumine, les sels de nickel. En 1877, M. Stamm employa les sels de nickel pour fixer, sur coton, la nitroalizarine, et en 1878, M. Eug. Dollfus indiqua aussi les composés de nickel comme donnant le meilleur mordant pour le bleu d'alizarine. La question en était là lorsque parut, en 1887, le travail de MM. Liechti et Ulrich, de Vienne, sur l'emploi des sels de nickel dans la teinture et l'impression; nous empruntons à ce travail de nombreux renseignements. MM. Liechti et Ulrich ont passé en revue presque tous les sels de nickel capables d'être appliqués soit en teinture soit en impression, et leur choix s'est porté sur les combinaisons suivantes :

Teinture. — Le chlorure double de nickel et d'ammoniaque, nitrate, sulfocyanate et acéto-sulfate de nickel, parce que ces sels ont le moins de tendance à cristalliser.

Impression. — On doit donner la préférence à l'acétate, à l'acéto-sulfate et à l'acéto-nitrate de nickel.

L'acéto-sulfate de nickel se prépare par double décomposition en faisant réagir 100 gr de sulfate de nickel sur 73 gr. d'acétate de plomb, chacun dissout dans 1/4 lit. d'eau chaude; la liqueur claire marque 10° B.

L'acéto-nitrate peut s'obtenir avec :

100 gr. sulfate de nickel,
58 gr. nitrate de plomb,
1/2 lit. eau chaude,
75 gr. acétate de plomb.

La liqueur claire filtrée marque 12° B.

Quant au sulfocyanate ou rhodanure de nickel, on peut facilement l'obtenir en décomposant le sulfocyanate de baryte par le sulfate de nickel. Ce sel cristallise assez difficilement, mais mélangé avec l'ammoniaque, on obtient une liqueur bleue qui donne facilement des cristaux, et, chose curieuse, ce sel, en même temps qu'il imprégne le tissu, s'y fixe de suite.

L'acétate de nickel se comporte tout autrement; non seulement il se dessèche sans perdre son acide acétique, comme les sels de fer, d'alumine, mais il cristallise facilement et donne, par cela même, des inégalités dans le mordançage.

La soude faible et froide ne fixe que très lentement l'oxyde de nickel. Cette fixation a lieu instantanément (1/2') et presque complètement si l'on opère à l'ébullition avec une solution

renfermant, par litre, 20 gr. de soude caustique à 70 °/₀. On peut remplacer la soude par 150 gr. de son carbonate sec (Solvay). Les autres composés, tels que l'ammoniaque ou son carbonate, les phosphates, les arséniates, silicates solubles, la craie, ne donnent que des résultats très médiocres et ne doivent pas être employés.

Un passage en huile (5 à 7,5 °/₀ de sulfoléate-sulforicinates sodiques ou ammoniaque) donne des résultats très avantageux; on sèche, puis passe en solution d'un sel de nickel. Cette façon d'opérer est la meilleure: la fixation du mordant est presque complète. Il est bon de suspendre un peu la fibre mordancée, puis de rincer soigneusement et de teindre aussitôt après.

Avec l'alizarine GD (B. A. S. F.), le sulfate de nickel, 5 gr. par litre d'eau, fixé de cette façon, donne de très beaux roses. Il est utile de passer en huile pour rouge les nuances plus fournies. — Il faut éviter la *chaux*.

Pour l'*alizarine orange* (nitroalizarine), le meilleur résultat est donné par le chlorure de nickel ammonium, sur tissu huilé; la présence de la chaux est également utile dans cette circonstance. La nuance obtenue est d'un rouge brun bien corsé; dans les nuances pâles, on a un rouge orange tendre. Un vaporisage sans pression est très favorable pour la nuance foncée.

En ce qui concerne le *bleu d'alizarine S*, les mordants de nickel donnent les plus brillants résultats. On obtient des bleus purs jusque dans les tons les plus tendres. Le mordant le plus convenable est le chlorure de nickel ammonium. On teint d'abord à froid, puis pendant 3/4 d'heure à 40° C., et pour terminer au bouillon pendant 1/2 heure: à la sortie de la teinture, la nuance est bleu verdâtre terne, mais un savonnage la fait passer au bleu pur vif et brillant. Le vaporisage sans pression augmente la solidité.

La *galléïne*, la *gallocyanine* et la *céruléïne* se fixent également bien sur mordants (100 gr. sulfate par litre d'eau) de nickel. Les nuances sont très nourries et bien unies. Dans ces teintures, les eaux calcaires ont une fâcheuse influence; à leur sortie du bain, les pièces semblent bien plus foncées que celles obtenues avec de l'eau pure. Cette différence est due à un *dépôt* superficiel d'alizarate de chaux qui s'élimine au savonnage, d'où les pièces sortent plus pâles que les autres.

La *graine de Perse* donne de belles nuances jaune réséda avec le mordant de nickel.

Le campêche, le bois rouge, etc., donnent avec les mordants de nickel des teintes fournies et solides, mais ne présentant rien de bien spécial.

En impression, les mordants de nickel méritent une attention particulière. Voici quelques exemples :

Alizarine pour rouge sur nickel :

41 gr. acétate de nickel,
200 gr. alizarine en pâte à 20 °/₀,
1 k. épaississant; on imprime sur tissu préalablement huilé.

Après savonnage et vaporisage, les nuances, obtenues suivant la concentration de la couleur, varient du violet rouge au violet tendre et fleur de pêcher.

Nitro-alizarine. — On imprime sur tissus huilés

41 gr. acétate de nickel,
280 gr. pâte alizarine nitrée, à 20 °/₀.
1 k. épaississant.

On vaporise, lave et savonne; la nuance est d'un beau cachou orangé bien nourri.

Bleu d'alizarine. — C'est, de toutes les matières colorantes, celle qui se montre le plus sensible à un excès de sel de nickel qui verdit la nuance et la ternit; l'insuffisance du mordant donne des nuances grises.

La proportion la plus convenable est :

25 gr. acétate de nickel,
50 gr. bleu alizarine S,
1 k. épaississant.

On vaporise, lave et savonne.

En doublant la dose de sel de nickel, on obtient des bleus très verdâtres. Les bleus au nickel sont extrêmement purs, surtout sur toiles huilées.

Gallocyanine. — On prend :

100 gr. acétate de nickel,
50 gr. gallocyanine à 15 °/₀,
1 k. épaississant,

On peut remplacer les 50 gr. gallocyanine par 250 gr. galléine à 10 °/₀.

Pour la *céruléïne*, les proportions les plus convenables sont :

40 gr. acétate de nickel,
50 gr. céruléïne en pâte,
1 k. épaississant.

Toutes ces couleurs sont bien fournies, bien nourries et surtout solides; elles supportent bien le savon.

Le **chlorate de nickel** mérite également d'être mentionné, car, employé comme mordant pour fixer le cachou, il donne de très bons résultats. Ainsi en employant pour :

125 gr. cachou ordinaire,
12 gr. chlorate de nickel,
38 gr. acétate de nickel,

par k. d'épaississant, on obtient une belle nuance brun rougeâtre ressemblant à celle obtenue par le chromate.

Avec les composés du nickel, on peut encore obtenir un *bistre* de la même façon que le bistre obtenu par les sels de manganèse.

Les sels de cobalt n'ont pas été étudiés autant que les sels de nickel; on doit le regretter, car l'oxyde de cobalt se teint bien en tannin et

forme un excellent mordant pour beaucoup de matières colorantes nouvelles.

Le sel que l'on emploie généralement est l'acétate de cobalt.

Dans ces derniers temps, les mordants de nickel et de cobalt ont trouvé d'intéressantes applications avec les couleurs nitrosées.

La dinitrosorésorcine (*vert solide*, *chlorine*, etc.) sur cobalt fournit une teinte mode que l'on peut obtenir très foncée. La *naphtine S* (nitroso-β, naphtol sulfite) donne une jolie nuance cachou rougeâtre, tandis que sur nickel la nuance est beaucoup plus jaunâtre.

Voici deux formules que l'on peut employer :

Naphtine S (Poirrier) *sur nickel :*

1 lit. épaississant,
1/4 lit. ac. acétique,
1/8 lit. acétate de nickel,
1/8 lit. sulfocyanure de K à 7° B.,
1/4 lit. *naphtine S.*

Naphtine sur cobalt :

1 lit. épaississant,
1/4 lit. ac. acétique à 7° B.,
1/8 lit. acétate de cobalt à 10° B.,
1/16 lit. acétate de magnésie à 30° B.,
1/4 lit. *naphtine S.*
1 gr. sulfocyanure de K.

La nuance obtenue est complémentaire de celle que l'on obtient sur mordant de fer.

En combinant ces deux mordants entre eux et en leur ajoutant ceux de fer et de chrome, on obtient avec cette seule couleur : *naphtine S*, une gamme assez riche de tons pour nuancer des dessins assez compliqués.

Les couleurs résistent bien au savon et à la lumière.

D'après le travail colossal de MM. Albert Scheurer et Brylinski (1), sur 19 mordants métalliques essayés sur 66 matières colorantes, tant naturelles qu'artificielles, il résulte que les sels de cobalt et les sels de nickel se colorent diversement par 40 des matières colorantes essayées. Toutes ces teintures, comme on le comprend facilement, ne présentent pas la même solidité ni à la lumière ni au savon ; mais néanmoins cela prouve que les sels de cobalt et de nickel présentent, pour les couleurs artificielles surtout, un intérêt d'autant plus grand qu'en modifiant le système de mordançage, c'est-à-dire en passant d'abord en tannin, puis laissant humide pendant une nuit et passant le lendemain en solution d'acétate de cobalt ou de nickel, on obtient des résultats bien supérieurs. Il est donc possible qu'en mordançant avec ces tannates on trouve des couleurs qui fournissent des nuances belles et solides, surtout si l'on réfléchit que d'autres tannates métalliques, alumine, chrome, étain, fer, cérium, titane, urane, avec des matières colorantes comme alizarine, gallocyanine, galléine, rhodamine, bleu méthylène, chlorène (dinitrosorésorcine), violet de Paris, ont fourni d'intéressants résultats.

(1) *Revue gén. des mat. col.*, I. p. 161, 210.

VII. — MORDANTS DE PLOMB

Le plomb, comme mordant proprement dit, n'a jamais eu grand succès ; les nuances qu'il donne avec diverses matières colorantes ne présentent pas assez d'éclat. En se reportant au travail de MM. Alb. Scheurer et Brylinski, on trouve cependant qu'avec les mordants de plomb, les couleurs telles que : sumac, tannin, campêche, lima, orangé d'alizarine, brun d'anthracène, violet méthyle, vert d'alizarine, bleu d'alizarine S, gallocyanine, céruléine, bleu d'alizarine X, cachou pégu, rose Magdala, galléine, fournissent des teintes qui présentent une résistance au savon que beaucoup d'autres mordants métalliques sont loin de posséder. Mais elles ont peu d'éclat.

Il arrive aussi, notamment pour le campêche, que les gris superbes que l'on obtient, même en trois tons, deviennent au bout de quelques mois tout à fait rouges sans trace de gris.

De même avec les mordants ferreux, le noir au campêche devient presque rouille si on n'a pas soin d'ajouter, au mordant de fer, une forte dose de mordant d'alumine ; la destruction de l'hématine peut même entraîner la destruction de la fibre.

Où le plomb devient important, c'est combiné à l'acide chromique pour former un chromate ou sous-chromate de plomb, qui constitue le jaune et l'orangé de chrome. Non seulement le jaune et l'orangé de chrome sont utilisés seuls comme couleurs, mais ils s'associent aux fabrications les plus difficiles et les plus compliquées, telles que les genres garancés avec rouge violet et puce, ou même genre vapeur, et même comme réserve pour couleur d'aniline, etc.

Pour fixer le plomb sur la fibre, on peut avoir recours à différents moyens qui se résument, en définitif, à déplacer, dans l'acétate de plomb neutre ou basique ou dans le nitrate de plomb, l'oxyde par un corps capable de précipiter cet oxyde sous forme de carbonate ou de sulfate, plus rarement à l'état d'oxyde et quelquefois même directement, sous forme de chromate de plomb. Les couleurs plombiques qu'on emploie dépendent des genres de fabrication et surtout de la nuance que l'on désire obtenir ; la nature du tissu a également une influence marquée, par suite de la nuance qu'exige la vente des orangés poudreux ou des orangés transparents.

Ainsi, dans la maison Steinbach, Kœchlin et Cie, à Mulhouse, qui avait une si grande réputation pour ses articles orangés de chrome, fantaisie riche, à cause de la grande transparence de la couleur de ses organdis, jaconas et autres tissus légers façonnés, voici comment

on leur faisait subir les opérations : Pour un dessin trois couleurs, on imprimait :

1° *Maïs foncé :*

10 k. farine de froment,
120 lit. eau,
52 k. nitrate de plomb,
30 k. acétate de plomb ; cuire la couleur convenablement et, à tiède, colorer avec
1 k. carmin indigo.

2° *Maïs moyen :*

16 lit. eau tiède ; y dissoudre
6 k. amidon grillé foncé et très soluble,
4 k. acétate de plomb.

3° *Maïs pâle :*

16 lit. eau tiède ; y dissoudre
6 k. amidon grillé foncé, soluble,
1 k. acétate de plomb.

Si on a un dessin à deux couleurs, on imprime le maïs foncé, puis la nuance pâle suivante :

16 lit. eau chaude ; y dissoudre
6 k. amidon grillé foncé, puis
1 k. 5 à 2 k. acétate de plomb,

suivant les dessins.

Une fois les pièces imprimées, on les laisse jusqu'au lendemain pour les rafraîchir et on les passe ensuite en bain de chrome.

Dans une cuve à huit roulettes dans le haut et six roulettes dans le bas et d'une contenance de 500 litres, on met 450 litres eau ordinaire, puis 70 k. bichromate de potasse ; on chauffe ce bain, qui doit marquer 12 à 13° B. ; à 50° C., on y fait passer les pièces avec une vitesse de 100 m. en 10 minutes. Pour entretenir le bain et maintenir la hauteur du bain, on ajoute, pour 25 pièces de 100 m., 15 k bichromate de potasse dans 100 lit. d'eau.

On laisse les pièces couchées jusqu'à ce que la troisième pièce soit en marche ; on lave alors les deux premières pièces pendant 10 minutes dans l'eau à 50° C. ; il faut que le blanc ne soit pas jaune ; une fois les pièces bien lavées, on passe en bain de chaux renfermant :

3 k. chaux vive dans
20 lit. eau.

On met 6 lit. de ce lait de chaux bien homogène dans une grande cuve d'une contenance de 2200 lit. d'eau bouillante ; on ajoute 3 k. bichromate potassique dissous à part ; on porte à l'ébullition et on y entre les pièces ; on marche avec une vitesse de 6 à 6 pièces 1/2 de 100 m. à l'heure, et, après chaque 100 m. de jaconas, on ajoute 1 lit. du bain de chaux ci-dessus étendu de 20 lit. eau froide.

Il faut maintenir la pleine ébullition ; sans cela le virage n'a pas lieu. Les pièces à leur sortie de la chaux doivent tomber dans l'eau froide ; on rince bien, on essore, sèche et apprête après avoir donné le bleu nécessaire.

Ce procédé, simple en apparence, présente bien plus de difficultés dans l'exécution que celui que nous allons décrire et qui s'applique aussi pour tissus légers et calicot.

On commence par imprimer l'orangé foncé suivant :

40 lit. eau chaude, y dissoudre
35 k. acétate de plomb,
20 k. nitrate de plomb,
80 lit. sous-acétate de plomb à 41° B., épaissir le tout avec
10 k. amidon blanc,
10 k. amidon grillé brun, cuire convenablement,

et, pour colorer, ajouter 20 à 30 gr. carmin d'indigo par litre de couleur.

Orangé pâle :

10 lit. eau chaude, y dissoudre
8 k. 1/2 acétate de plomb,
5 k. nitrate de plomb ; après solution ajouter :
30 lit. eau d'amidon grillé brun, à raison de 500 gr. par litre ; ensuite
20 lit. sous-acétate de plomb à 41° B. et, si la couleur n'est pas assez épaisse,
10 k. amidon grillé foncé.

Après la dissolution, tamiser la couleur.

Sous-acétate de plomb à 41° B. — On fait dissoudre dans :

8 lit. eau chaude
3 k. acétate de plomb et ajoute
2 k. litharge réduite en poudre fine ; on fait ensuite bouillir jusqu'à dissolution complète de la litharge et amène la liqueur à 41° B.

Après l'impression, une fois les pièces bien refroidies, on les passe dans une cuve d'une contenance de 2000 lit., renfermant environ 1800 lit. d'eau contenant 400 k. de cristaux de soude ; pour du jaconas, le bain doit marquer 10° B., et pour du calicot, il faut qu'il marque 15 à 16° B. ; dans ce cas, on met 550 à 600 k. cristaux de soude. Dans ce bain chauffé, à 35 ou 40° C., on fait passer les pièces, à leur sortie on les laisse couchées 5 à 6 minutes, puis on les lave sur le traquet 15 à 20 minutes et teint avec 200 à 300 gr. bichromate par pièces. On chauffe à 38° C., et pour six pièces, marche 25 à 30 minutes ; on lave et passe en chaux. Dans une cuve de :

1700 lit. eau en pleine ébullition on met pour commencer
1 lit. lait de chaux à 18° B. fait avec
5 k. de chaux vive dans
12 lit. eau ; le volume total est de
15 lit. La vitesse de passage est la même que précédemment ; après chaque pièce, on

ajoute 1/4 lit. du lait de chaux à 18° B. Il faut bien surveiller la marche de l'opération; s'il y a trop de chaux, l'orangé se dégrade; dans le cas contraire, l'orangé ne monte pas; il faut aussi bien maintenir l'ébullition.

On rince, lave et termine les pièces comme à l'ordinaire.

Noir aniline, orangé de chrome et rouge à l'extrait de garance genre vapeur. — Les pièces bien blanchies sont foulardées à la chambre chaude dans un bain de 20 gr. sulfate de soude par litre eau. Le lendemain on imprime sur ces pièces les couleurs suivantes dans l'ordre indiqué :

1° Noir aniline,

2° Mordant orangé de chrome,

3° Rouge vapeur (*Revue mat. col.*, 1, p. 331). Il est à remarquer qu'il faut toujours imprimer le rouge en dernier.

Après l'impression, les pièces sont oxydées pour faire monter le noir d'aniline. Une fois qu'il est développé, on passe les pièces dans une cuve spéciale à vapeur ammoniacale, pour neutraliser le noir afin qu'il supporte impunément l'action du vaporisage. On vaporise 1 h. 1/4 sans trop de pression. Le lendemain dans une cuve à roulettes renfermant :

1000 lit. eau,
800 k. sulfate de soude,
10 k. craie.

Ce bain marquant 25° B. est chauffé à 45° C.; on y passe les pièces à la vitesse de 6 pièces de 100 m. par heure. On laisse réagir le sulfate de soude 15 minutes, on s'arrange de manière qu'il y ait toujours 3 pièces d'avance. On lave les pièces à la clapoteuse ou au traquet pendant 15 à 20′ au plus. On met ensuite 6 pièces de 100 m. dans une cuve à teinture dans laquelle on a fait dissoudre, par 100 m., 200 à 250 gr. bichromate de potasse, on chauffe à 35° C. et fait marcher 20 à 25′. Après ce temps on sort les pièces. On lave 25 à 30 minutes à la clapoteuse, puis donne un bain de savon :

966 lit. eau calcaire,
400 gr. soude caustique à 36° B.
1 k. 5 de savon préalablement dissous.

On chauffe à 45° C. pendant 20′, on sort ensuite les pièces, lave au clapot convenablement sans trop de pression, puis teint à nouveau en chrome comme la première fois, mais en ne prenant que 100 à 125 gr. de bichromate de potasse. Après 20 à 25′ il faut laver convenablement. Après ce dernier passage en chrome, toutes les pièces sont passées successivement au foulard afin d'exprimer uniformément autant d'eau qu'elles peuvent en rendre; elles sont ensuite passées dans la cuve montée comme suit :

2000 lit. d'eau en plein bouillon,
8 lit. de lait de chaux à 250 gr. chaux vive au volume de 1 litre.
3 k. bichromate de potasse préalablement dissous dans une certaine quantité d'eau.

On entre les pièces au large en maintenant la pleine ébullition.

Pour maintenir la force en chaux de la cuve, on ajoute, par 100 m., 3 à 4 litres du bain qui suit :

20 lit. eau chaude renfermant,
600 gr. bichromate de potasse,
2 lit. lait de chaux à 250/1 lit.

Ce bain permet de passer 10 à 12 pièces de 90 à 100 m. par heure.

La pièce doit tomber directement dans la rivière ou à défaut dans une 2me cuve pleine d'eau placée au bout de la cuve à chaux. On peut passer, sans vider, 75 à 80 pièces de 100 m. dans la cuve au chromate de chaux alcalin.

Après le petit rinçage, on lave les pièces convenablement à la clapoteuse, puis on entre en bain de savon absolument semblable à celui indiqué précédemment; seulement on chauffe à 50° C. pendant 1/2 h., puis on sort, lave bien à la clapoteuse et, pour donner au rouge et à l'orangé tout leur éclat, on passe une 2me fois en bain de savon monté comme le premier.

Il est utile de terminer la corvée dans la journée ou au moins de s'arranger de manière à donner un savon après le bichromate alcalin.

Il peut arriver que les pièces sont fardées par l'orangé; pour enlever ce fardage on imprime, sur les pièces, la couleur faite avec :

7 lit. eau chaude,
3 lit. eau de gomme adragante à 187/1 lit.
80 gr. acide oxalique.

Une fois séchées, on les passe en eau de craie à 50° C. dans une cuve à roulettes et ensuite on lave convenablement.

Noir aniline :

4800 gr. chlorate de potasse dissous dans
24 lit. eau chaude à 65° C., puis y ajouter
3 k. sel ammoniac; ensuite
8 lit. eau; après solution, ajouter
9600 gr. acide tartrique; on refroidit ensuite le tout à 30° C., puis on y fait couler
8 lit. aniline rectifiée; bien remuer ensuite et ajouter
4 lit. eau froide. On met ensuite sur filtre et on doit obtenir un bain clair

---

48 lit. liquide qui marque 10° B. On épaissit ce bain avec
24 k. amidon grillé clair n° 1 1/2; on chauffe au plus à 40° C., puis, après solution, on ajoute encore
2 k. chlorhydrate d'aniline dans
2 1/4 lit. eau tiède.

Le noir dans cet état se conserve indéfiniment et quand on veut s'en servir on prend pour

10 lit. noir ci-dessus,
1 lit. sulfure de cuivre en pâte renfermant 25 °/₀ de sulfure de cuivre sec: puis, avant d'imprimer on tamise la couleur.

Mordant orangé de chrome :
On commence par dissoudre,

30 lit. eau chaude,
23 k. acétate de plomb,
20 k. nitrate de plomb ; après solution on y verse peu à peu,
10 lit. sous-acétate de plomb à 68° B. ; épaissir ensuite le tout avec
30 k. amidon grillé n° 4.
500 gr. carmin d'indigo double ; cuire convenablement et tamiser.

Certaines maisons préfèrent fabriquer l'article précédent par voie de *teinture*.

Pour cela on imprime le noir aniline ordinaire, soit au tartrate, soit au chlorhydrate d'aniline avec l'orangé indiqué ci-dessus et le rouge suivant :

28 lit. mordant pour rouge 12° B.,
8 lit. eau,
8 lit. graine de Perse à 20° B.,
4 k. amidon blanc,
0 lit. 5 huile tournante ; cuire et à froid tamiser.

Mordant pour rouge à 12° B. :

15 k. alun : dissoudre dans
30 lit. eau chaude ; puis ajouter
12 k. acétate de plomb.

Après impression, oxyder, puis passer comme précédemment en cuve au sulfate de soude à 25° B. et chauffée à 35° ou 40° C. ; puis, directement après, dégommer en silicate de soude à 3° B. ; rincer et laver convenablement à la clapoteuse avec bouse, 20' à 45° C., par 6 pièces en boyaux et en présence de 100 gr. bichromate de potasse. On lave bien et teint en alizarine, en montant peu à peu à 60° C. et y restant 1 h. On sort, lave convenablement, passe en son à 50° C., chlore légèrement puis savonne à 45-50° C. et redonne, s'il en est besoin, 1 ou 2 passages en savon à 60° C. Quand le blanc est satisfaisant et que le rouge est devenu assez vif, on passe en eau de chaux au bouillon. On lave bien et, au besoin, savonne une dernière fois et termine par un léger chlorage à la vapeur pour ramener complètement le blanc.

Il arrive souvent que pour les besoins de la vente, on est forcé d'associer, au rouge, soit du puce ou du violet et même quelquefois remplacer le rouge, lui-même, par le puce ou par le violet.

Quand il s'agit de puces ou de violets vapeurs, on imprime, soit avec rouge ou sans rouge, les couleurs suivantes et on suit absolument la même marche que s'il y avait du rouge seul avec noir et mordant orangé de chrome.

Puce vapeur :

7 k. 5 extrait de garance pour puces.
2 lit. 250 acide acétique à 7° B.,
3 k. amidon surfin blanc,
3 k. amidon grillé,
0 lit. 5 eau de gomme adragante à 187 gr. 1 lit.,
2 lit. 5 eau,
0 lit. 5 huile tournante ; cuire le tout convenablement et à froid, on ajoute :
3 k. nitro-acétate de chrome à 31° B.

Violet :

4 k. 5 amidon blanc surfin,
13 lit. eau,
7 lit. eau de gomme adragante 187 1.
8 lit. acide acétique à 7° B.,
1 lit. 500 huile tournante.
6 k. alizarine à 10 °/₀ pour violets ; cuire convenablement et à froid ajouter
1350 gr. acétate de fer à 12° B.,
1350 gr. acétate de chaux à 15° B., puis tamiser.

Le mordant de plomb peut aussi s'associer au mordant de fer et produire, accompagné du noir d'aniline, des articles où le rouille, l'orangé de chrome et le noir produisent de beaux effets qui ont été utilisés avec succès pour l'article cravate à la main. On imprime d'abord le noir d'aniline indiqué ci-devant, on laisse monter le noir au Mather-Platt, puis on imprime à la main

l'orangé :

1 lit. eau chaude ; y dissoudre
250 gr. acétate de plomb,
187 gr. nitrate de plomb, puis épaissir le tout avec
600 gr. amidon grillé foncé n° 4.
30 gr. carmin indigo.

Le lendemain on rentre le chamois à la main avec précaution.

Chamois :

8 lit. acide acétique à 7° B.
16 lit. eau chaude ; y dissoudre
8 k. sulfate de fer, précipiter le tout avec :
8 k. acétate de plomb ; filtrer, amener le bain limpide à 10° B., puis épaissir avec :
300 gr. amidon grillé par litre de bain.

Ensuite on imprime le fond suivant :

Chamois pour fond pâle :

10 k. léiogomme ; dissoudre dans
8 lit. eau bouillante.
0 lit. 500 ac. acétique à 7° B., puis

387 gr. sel ammoniac ; après solution ajouter :
2 lit. pyrolignite de fer du commerce à 10° B. ; tamiser la couleur.

On suspend ensuite les pièces à l'oxydation, 3 à 4 jours, et on les passe alors dans une cuve à roulettes d'une contenance de 1200 litres, renfermant une solution de cristaux de soude à 15° B. On chauffe le tout à 50° C. Il vaut mieux avoir deux cuves à roulettes afin que les pièces se mouillent mieux et ne produisent pas de picots blancs dans l'orangé. On rince, lave à la clapoteuse et, après lavage, met, chaque fois, 6 pièces dans une cuve renfermant 50 gr. de bichromate de potasse par pièce de 100 m. ; on fait marcher 20 à 25′ à une température de 35° C. Il faut veiller à ce que le plomb soit bien teint, c'est-à-dire bien jaune, et se dégage bien du blanc de la pièce. On sort, lave convenablement et passe ensuite les pièces au foulard pour les passer en chromate de chaux alcalin, comme il est dit précédemment ; on entretient avec 2 à 3 lit. du bain indiqué pour l'entretien de la cuve. Cette addition peut varier suivant les dessins ; les doses données n'ont rien d'exclusif ; il faut surveiller le développement de l'orangé et faire en sorte de ne pas dégrader la nuance.

Les pièces passées en chromate alcalin sont bien lavées, puis séchées et apprêtées suivant les circonstances.

Là où le mordant de plomb acquiert toute sa valeur, c'est quand il est utilisé à la fois comme mordant et comme agent réservant sous noir aniline. Cette heureuse innovation, due à M. Horace Kœchlin, remonte déjà à 1864. Elle a été utilisée sur une large échelle, et avec succès, dans un article cravate. Restreinte d'abord à l'impression à la main, la réserve sous noir aniline de l'orangé de chrome a été employée également au rouleau ; elle a même été associée avec une réserve blanche à l'arséniate de soude très alcalin. Voici le procédé indiqué par M. H. Kœchlin en 1864. On commence par imprimer le

Maïs D :

20 lit. sous-acétate de plomb à 68° B.,
5 k. dextrine blonde,
1 lit. 25 huile d'olive et on colore avec
116 lit. solution fuchsine 25 gr., 1 lit eau.

On applique sur cette impression les planches découpées, laissant du blanc pour y rentrer le noir suivant :

Noir CL :

6 lit. eau chaude ; y dissoudre
1 k. 25 chlorate de potasse ; ajouter
34 lit. eau gommée à 500/1 lit. ; puis
2 lit. 5 acide chlorhydrique à 21° B.
2 lit. 5 aniline pour noir, et on termine la couleur au moment de s'en servir en ajoutant :
2 lit. 5 chlorure de cuivre à 48° B. ; la couleur ne doit pas être trop épaisse, afin qu'elle traverse un peu le tissu.

Les pièces sont suspendues dans un local chauffé à 20 à 25° C., car le noir monte très vite ; deux ou trois jours après, on passe les pièces en bain d'ac. sulfurique à 10° B. dans une cuve à 10 roulettes dans le haut ; on maintient constamment la même hauteur du bain acide avec de l'acide sulfurique à 10° B. ; on passe 6 pièces de 100 mètres à l'heure ; après le passage, on laisse les pièces couchées 15 à 20′ pour bien fixer le mordant de plomb. Puis on lave convenablement à la clapoteuse et teint avec 225 k. bichromate de potasse p. 100 m. ; on chauffe à 35-40° C. pendant 1/2 heure, puis lave bien et passe comme précédemment en chromate alcalin pour développer l'orangé.

Pour l'impression au rouleau, on n'opère pas tout à fait de la même façon. L'orangé, ou le mordant orangé, est très hygrométrique, surtout pendant l'hiver, et pour cela *s'évase* facilement. Pour éviter cet inconvénient, j'ai trouvé très avantageux de commencer par foulardier les pièces en solution de 25 gr. de sulfate de soude par lit. d'eau, puis sécher et imprimer l'orangé suivant :

Orangé R :

10 lit. sous-acétate de plomb à 68° B.,
2 k. dextrine blonde 1re qualité ; on dissout à chaud.

Sous-acétate de plomb à 68° B.

6 lit. eau bouillante ; y dissoudre
4 k. 75 acétate de plomb, puis ajouter
4 k. 5 litharge en poudre ; faire bouillir jusqu'à solution complète de la litharge ; amener à 68° B.

Après l'impression de l'orangé R, et au besoin de la réserve blanche à l'arsénite de soude alcalin dont il a déjà été question (*Revue*, t. II, p. 18), on imprime le noir alcalin ordinaire au chlorhydrate d'aniline fait comme suit :

95 lit. eau,
1 k. noir de fumée,
5 lit. eau gomme adragante 187 gr., 1 l.,
14 k. amidon blanc,
4 k. amidon grillé foncé n° 4,
3 k. 5 chlorate de potasse,
2 k. 5 sel ammoniac.

Après avoir convenablement dissout et mélangé le tout, on fait cuire la couleur. On ajoute, avant de l'imprimer, pour chaque 10 lit.

800 gr. chlorhydrate d'aniline,
16 gr. aniline liquide belle
500 gr. sulfure de cuivre pâte à 25 % de produit sec, et ensuite on tamise la couleur.

Ce noir est passé comme à l'ordinaire au Mather-Platt ou autre pour le faire monter ;

arrivé à ce point, on passe les pièces dans une cuve à roulettes contenant environ 1500 lit. d'une solution de cristaux de soude marquant 15° B. En prenant ce bain plus faible, on court le risque d'avoir dans l'orangé des *picots blancs*. La vitesse est de 5 à 6 pièces de 100 m. à l'heure; après 10', on lave les pièces au clapot sans trop de pression et on les teint avec 200 à 250 gr. de bichromate de potasse pour 100 m.; on fait marcher 25 à 30' à 35 ou 40° C., on lave à la clapoteuse, exprime au foulard et passe au bouillon en chromate de chaux alcalin, comme il est indiqué précédemment.

On a cherché à imiter cet article en restreignant les opérations et imprimant, avec un orangé de chrome à l'albumine, des rouges vapeurs alizarine ou extrait de garancine et noir d'aniline; mais, comme pour donner à ces diverses couleurs la vivacité nécessaire il faut des savonnages réitérés, l'orangé de chrome à l'albumine devient maigre. Cette fabrication n'est donc pas avantageuse sous ce rapport.

Voici néanmoins un orangé qui peut donner, dans certaines conditions, d'assez bons résultats:

Orangé à l'albumine :

12 k. eau albumine d'œufs à raison de 750 gr. albumine sèche bien soluble par lit. d'eau; y incorporer :
8 k. pâte jaune de chrome dont 10 k. sont exprimés à 7 k. ou bien à 42 % de matière sèche,
12 k. pâte orangé de chrome égouttée autant que possible.

On imprime cet orangé avec un des noirs aniline indiqués précédemment avec rouge à l'extrait de garancine ou même à la purpurine. Ce rouge nécessite moins de savonnage (V. *Revue*, t. 1, p. 331).

On passe au Mather-Platt, puis en cuve vapeur ammoniacale, vaporise et savonne 1 fois, lave et sèche.

VIII. — MORDANTS DE CUIVRE

Le cuivre ne fournit pas, comme l'alumine, le chrome, le fer, etc., des mordants convenables pour la teinture; à ce sujet, on peut remarquer que l'oxyde de cuivre ne répond pas à la formule générale R^2O^3; en pratique, on constate que les sels insolubles de cuivre disposés sur les tissus : carbonate, arséniate, phosphate, sont pulvérulents et, par conséquent, incapables de résister aux opérations de la teinture.

Cependant Sacc, en 1861, conseillait spécialement le mordant de cuivre suivant comme donnant des résultats très convenables :

1 lit. nitrate de cuivre à 55° B.
4 lit. eau. On ajoute à ce mélange :
1 lit. ammoniaque à 21° B.; le tout marquant 10° B., doit être épaissi avec
2 k. 5 amidon grillé foncé bien soluble.

Tout autre épaississant donne un mauvais résultat.

Après l'impression, on oxyde, dégomme en bouse et craie, puis teint en garancine. On obtient un beau grenat très résistant qui supporte très bien le savon.

Dans le travail déjà cité de MM. Albert Scheurer et Brylinski, on trouve que la gaude, le sumac, le campêche, l'alizarine, la dinitrosorésorcine, la céruléine, la galléine, la gallocyanine et même le cachou pégu teignent les mordants de cuivre et résistent bien au savonnage.

Le cuivre étant diatomique, peut s'associer à d'autres mordants pour former des mordants doubles, comme nous l'avons, du reste, déjà signalé. Ces mordants doubles sont très utiles dans bien des cas, surtout avec les mordants de fer et ils donnent, par teinture, des nuances très solides. La pratique empirique avait déjà, depuis longtemps, tiré parti de ces mélanges.

Dans les couleurs vapeurs et dans les couleurs d'application, les mordants ou les sels de cuivre sont très utilisés. Généralement les composés chromiques et ferriques dénaturent ou changent la couleur de presque toutes les matières colorantes, tandis que les sels cupriques, comme les sels d'alumine, n'altèrent pas les tons. L'intérêt des sels de cuivre, soit dans la teinture du coton ou de la laine et surtout dans l'impression, c'est qu'ils agissent ou comme mordants ou comme agents d'oxydation très énergiques ou encore comme *réserve* dans les bleus cuvés, ou même comme réserve mécanique à l'état d'oléate ou de margarate de cuivre.

Signalons encore l'emploi de certains sels de cuivre, l'arsénite (vert Schweinfurt), par exemple, comme matières colorantes.

Les sels de cuivre les plus employés sont le sulfate, les divers acétates, le nitrate, le tartro-acétate, le chlorure, le sulfocyanate, le chlorate et surtout le sulfure de cuivre, proposé par M. Lauth, en 1863, pour le développement du noir d'aniline.

Sulfate de cuivre. — Ce produit commercial sert à préparer la plupart des sels de cuivre dont on se sert, vu sa facilité de faire des doubles décompositions.

Nitrate de cuivre. — On peut l'obtenir par double décomposition du sulfate de cuivre et du nitrate de plomb ou de baryte. On préfère cependant le préparer directement. On met dans un grand pot en grès :

25 k. acide nitrique à 36° B.
5 lit. eau froide, puis peu à peu, on y projette avec précaution :
5 k. 5 tournure de cuivre, *sans fer*.

Après la réaction, on doit obtenir 16 lit. 5 ou 27 k. de nitrate de cuivre à 55° B. Si on veut avoir le nitrate en cristaux, il suffit de le concentrer à 65° B. et de laisser cristalliser, mais on l'emploie rarement sous cette forme.

Acétates de cuivre. — Ils sont préparés

industriellement en grand et se présentent sous différents aspects. Cependant voici comment on peut obtenir cet acétate en solution, ce qui peut quelquefois être utile.

Acétate de cuivre à 25° B. :

20 lit. eau chaude. Y dissoudre :
10 k. sulfate de cuivre, puis
10 k. acétate ou pyrolignite de plomb.

Bien remuer et mettre le clair au degré voulu.

Tartro-acétate de cuivre. — On le prépare en dissolvant dans

16 lit. eau bouillante
8 k. acétate de cuivre en poudre. On ajoute :
3 k. bitartrate de potasse également en poudre fine. On fait bouillir pendant 1 h. On doit obtenir :
12 lit. de solution marquant 36° B.

Quant aux sulfocyanate de cuivre et chlorate de cuivre, on les prépare facilement en décomposant le sulfate de cuivre par le sulfocyanate ou le chlorate de baryum. On filtre pour séparer le dépôt, et on emploie le liquide clair.

Chlorure de cuivre. — Ce chlorure, très souvent employé, peut facilement se produire en dissolvant peu à peu dans

10 k. ac. chlorhydrique à 21° B.
6 k. 5 ac. nitrique à 36° B.
4 k. de tournure de cuivre bien exempt de fer.

A la fin, il est quelquefois prudent de chauffer le liquide au bain-marie pour que le composé arrive à être bien vert; il doit marquer 36° B. On peut également faire ce composé en décomposant le sulfate de cuivre par le chlorure de baryum et à la rigueur par le chlorure de calcium. Ce n'est que dans des conditions spéciales qu'on peut avoir recours à ces derniers procédés, surtout celui au chlorure de calcium.

Sulfure de cuivre. — On commence par dissoudre, dans un pot en grès, au bain-marie :

3680 gr. fleur de soufre dans
18 k. 800 soude caustique à 36° B.; la solution faite on la verse dans
140 lit. d'eau à 70° C. contenant
16 k. sulfate de cuivre, contenu dans un baril d'une contenance de 200 lit.

On remplit le baril avec de l'eau froide après avoir préalablement remué 1/4 h., on laisse déposer le sulfure qui doit être bien noir. — On lave 5 fois par décantation, puis on met sur filtre, on laisse égoutter jusqu'à ce qu'on ait obtenu 32 k. 5 de pâte exprimée qui doit renfermer 25 % de sulfure de cuivre sec, qu'on emploie pour les noirs aniline.

Applications.

Fond uni d'arsénite de cuivre. Vert de Schweinfurt. — On foularde les pièces avec la couleur suivante :

70 lit. eau chaude, on y dissout :
45 k. nitrate de cuivre à 48° B.
10 k. acétate de cuivre cristallisé.
30 lit. gomme adragante à 187 t.

Le lendemain on passe en cuve à roulettes contenant :

750 lit. eau froide
190 lit. soude à 36° B. } doit marquer 10° B.

On passe les pièces à la rivière pour les débarrasser de la soude autant que possible, puis on teint à la cuve pendant 1/2 heure à 25° C., avec 3/4 lit. arsénite de soude à 48° B. pour chaque 100 mètres. Après on lave convenablement.

Ce vert, très précieux à cause de sa propriété de rester vert à la lumière, n'est pas à recommander, car il est très vénéneux et il se détache facilement du tissu, d'où des poussières toxiques.

Cachou au nitrate de cuivre. — Pour teinture garancine :

4 k. cachou cubique, dissoudre dans
12 lit. eau chaude;
4 lit. ac. acétique à 7° B.; ensuite
4 k. sel ammoniac, puis
10 k. gomme Sénégal Grabeaux,
10 lit. nitrate de chaux à 30° B.

Au moment du travail, ajouter :

1/2 k. nitrate de cuivre à 48° B.
1/8 k. acide nitrique à 36° B.

On imprime avec les couleurs garancines puce, rouge, violet, etc., on oxyde convenablement, dégomme ensuite en chrome ou simplement en silicate ou bouse et après on teint. On peut varier à l'infini, suivant les besoins, la composition de cette couleur, donnée à titre de simple exemple; mais, dans tous les cachous, le nitrate de cuivre figure comme oxydant.

Bois vapeur au chlorure de cuivre :

16 lit. pyrolignite d'alumine 10° B., y dissoudre
12 k. gomme Sénégal Grabeaux,
1/2 k chlorate de potasse, puis
16 k. graine de Perse à 10° B.
1 k. 5 extrait de Lima à 20° B.
3/8 k. extrait de campêche à 20° B.
1 k. acide oxalique ; au moment de l'impression on ajoute
250 gr. chlorure de cuivre à 36° B.

Cachou vapeur :

10 k. cachou cubique, dissoudre dans
18 lit. eau, puis
10 k. gomme Sénégal Grabeaux,
1 k. chlorate de potasse,
1 k. sel ammoniac,
1 k. acétate de soude,

5 k. ac. acétique à 7° B.; au moment de s'en servir
1 lit. chlorure de cuivre à 48° B.

Violet au sel de cuivre.

56 lit. extrait de campêche fleur à 4° B.
21 lit. eau chauffée à 70° C.; y dissoudre
25 k. gomme Sénégal Grabeaux,
8 k. alun,
1 k. sel ammoniac,
2 k. 5 sulfate de cuivre; on imprime, on oxyde dans les chambres le temps voulu, puis on lave.

Rouge au sel de cuivre :

12 lit. 5 extrait de Lima 1re qualité à 12° B.
2 k. 5 gomme Sénégal chauffée à 50° B. pour dissoudre; puis
1 k. 750 alun, et à tiède
1/4 k. sel ammoniac, et à froid
200 gr. acétate de cuivre, et
160 gr. bichlorure d'étain à 55° B.

Rose au sel de cuivre :

5 lit. extrait de fernambouc à 3° B.
1 k. 25 gomme Sénégal Grabeaux,
150 gr. sel ammoniac.
62 gr. nitrate de cuivre cristallisé.
400 gr. sel pour rose.

Cachou au tartro-acétate de cuivre :

20 lit. ac. pyroligneux,
8 k. 5 cachou ordinaire; après solution, épaissir avec
15 k. amidon grillé foncé,
10 k. terre de pipe,
36 lit. eau; après, au moment de travailler,
1 lit. 25 tartro-acétate de cuivre 36° B.

Vaporiser après l'impression, puis laver convenablement.

Si on veut faire tourner la nuance au bois, au mode ou au gris cachou, on ajoute des proportions variables de pyrolignite de fer à 14° C. depuis 125 gr. jusqu'à 2 lit. Pour terminer, on opère de la même façon que pour le cachou.

Puce au sulfoléate de cuivre :

150 k. cachou,
150 k. eau; dissoudre, puis
232 k. eau de gomme adragante à 187/1,
30 k. chlorate de potasse; quand le mélange est à 50° B., ajouter
150 k. sulfoléate de cuivre,
20 k. tartrate d'ammoniaque à 20° B.,
15 k. acide sulfoléique, puis
150 k. eau de gomme adragante à 187/1,
40 k. lima (extrait à 30° B.), et à tiède la solution suivante :
3 k. fuchsine } dissoudre ensemble.
20 k. glycérine }
40 k. eau. }

Sulfoléate de cuivre.

On met dans un baquet :
20 k. sulfoléate de soude à 25 %; on chauffe à 60° C. et on y ajoute
1 k. sulfate de cuivre dissous dans
10 lit. eau bouillante.

Bien remuer le tout; il faut que l'eau qui surnage renferme un peu de sulfate de cuivre, afin que le précipité se sépare bien.

Réserve au cuivre pour bleu cuvé :

10 lit. solution de cuivre à 28° B., dissoudre
3 k. léiogomme bien soluble; pendant que la couleur est encore chaude, mettre
1500 gr. bichromate de potasse,
200 gr. chlorate de potasse, puis
3 k. terre de pipe.

Autre réserve pour planches en bois :

10 lit. solution de cuivre à 28° B,
1 k. 25 sel ammoniac,
1/2 k. sublimé corrosif (bichlorure de mercure),
3 k. léiogomme,
3 k. terre de pipe.

Solution de cuivre à 28° B.

2 lit. 5 eau chaude,
1 k. 5 nitrate de cuivre cristallisé,
50 gr. acide nitrique à 36° B.

Réserve blanche pour le rouleau :

400 gr. amidon blanc,
1200 gr. léiogomme,
1500 gr. eau, cuire 3/4 h., puis à 60° C.,
1 lit. nitrate de cuivre à 48° B.
400 gr. acétate de cuivre en poudre,
600 gr. sulfate de cuivre dissous dans
0 lit. 5 eau bouillante.

Quand tout est bien dissous, tamiser et imprimer.

IX. — MORDANTS D'URANE

Dans l'ouvrage de Leuchs, *Des matières tinctoriales et des couleurs*, publié en 1825, on voit déjà figurer parmi les mordants les *sels d'urane*.

Le technologiste et chimiste *Hermbstaedt* avait déjà, à cette époque, signalé le nitrate et le sulfate d'urane comme mordants pour la teinture à la cochenille et avait obtenu, avec cette matière colorante, des teintes spéciales variant du gris au vert.

En 1869, M. Horace Kœchlin repris les composés uraniques pour les essayer en teinture et en impression avec l'alizarine et a trouvé qu'on obtient, avec ce colorant, une belle nuance grise sur coton résistant très bien aux savonnages et à la lumière.

M. Stein, en 1884, a de nouveau appelé l'attention sur l'acétate d'urane particulièrement comme mordant. En imprimant un mélange d'acétate d'urane et d'alizarine, il obtint une belle nuance grise parfaitement solide après lavage et savonnage, même bouillant.

On peut appliquer cette couleur sur toile huilée ou non.

Les nuances obtenues virent au violet par un passage en hypochlorite. D'après le même auteur, en mordançant le coton en acétate uranique plus ou moins concentré, on obtient, en passant en cuve d'alizarine, des teintes variant du brun au violet suivant la marche du travail. MM. A. Scheurer et Brylinski, dans leur remarquable travail sur les mordants, ont observé que les sels d'urane donnent, avec le sumac, un orangé assez solide; avec le campêche, un noir très solide et résistant au savon bouillant; avec la graine de Perse, une nuance bois orangé très solide au savon et très vive; avec le violet méthylène, une teinte violette très foncée et très solide.

Le bleu alizarine S donne un bleu verdâtre très solide au savon. Le vert alizarine S fournit un olive bleuâtre assez vif et très solide; avec le bleu méthylène, on obtient un bleu très vif et très foncé qui se dégrade un peu au savon bouillant. Le céruléine donne aussi une teinte olivâtre assez intense et supportant assez bien le savonnage. La safranine même donne un rouge cramoisi assez beau et pouvant se savonner avec précaution.

Avec le cachou pégu, on obtient une nuance bois foncé et qui résiste bien au savon.

La dinitrosorésorcine donne un jaune orange vif assez solide. Ces résultats sont très intéressants et trouveront certainement leur application dans l'avenir.

X. — MORDANTS DE CÉRIUM

La première application du cérium comme mordant dans la teinture a été faite par M. Horace Kœchlin, car ce mordant figurait parmi différents autres : fer, alumine, cobalt, nickel, etc., sur la toile qu'on appelle dans les fabriques d'indiennes *la toile mordancée* pour les essais de teinture.

C'est ensuite, en 1877, que M. Weidinger utilisa les sels de cérium pour développer le noir d'aniline en place des sels de cuivre ou de vanadium.

L'auteur, pour 1 lit. noir d'aniline renfermant 80 gr. de chlorhydrate de cette base, prenait 5 gr. de bisulfate de cérium dissous dans un peu d'eau.

Le chlorure de cérium peut à la rigueur remplacer le sulfate; mais avec l'oxalate de cérium, qui est un peu soluble, le noir d'aniline se développe avec beaucoup de lenteur.

Le seul avantage des sels de cérium dans cette circonstance, c'est qu'il en faut quatre fois moins que de sulfure de cuivre. D'après MM. A. Scheurer et Brylinski, le cérium serait un bon mordant pour les couleurs suivantes : cuba, jaune d'alizarine, brun d'anthracène, orangé d'alizarine, bleu alizarine S, vert d'alizarine, marron d'alizarine, galléine, etc.

XI. — MORDANTS DE GLUCINIUM

L'oxyde de glucinium, ou glucine, a beaucoup d'analogie avec l'alumine et possède quelques propriétés des métaux hexatomiques.

M. Prud'homme (*Bull. Soc. chim.*, 1895, **13**, 509) a appliqué la glucine à la teinture en alizarine, et il a trouvé que, sous ce rapport, elle se comportait comme un protoxyde. Mais la glucine forme en outre avec des métaux mono ou diatomiques des mordants doubles capables de donner des résultats analogues à l'alumine. C'est ce que, jusqu'à un certain point, les travaux de MM. A. Scheurer et Brylinski viennent de confirmer pleinement.

Avec les mordants de glucine, la gaude donne un jaune aussi vif qu'avec l'alumine et résistant mieux au savon.

Le cuba produit un plus beau jaune.

La glucine se teint en brun d'anthracène; avec le noir d'alizarine, on obtient un noir très résistant au savon. Avec le jaune d'alizarine de la Badische, on obtient un orangé plus vif et plus résistant au savon qu'avec l'alumine. Il en est de même avec le violet au chrome. Le vert alizarine produit une nuance vert bleue résistant au savon.

Le curcuma fournit un jaune très vif et bien plus beau qu'avec l'alumine, etc.

XII. — MATIÈRES ASTRINGENTES

TANNINS — ACIDES TANNIQUES

Les matières astringentes, d'où on extrait les tannins ou acides tanniques, sont très répandues dans le règne végétal; pas une plante qui n'en contienne une certaine quantité à certain moment de son existence; de même, tous les fruits avant leur maturité, et même après, comme les coings, grenades, en renferment une notable proportion.

Les feuilles du thé, de sumac, etc., certains bois tels que le chêne, le noyer, le quercitron, renferment également du tannin. Il en est de même de la noix de galle. La quantité de tannin renfermée dans les divers organes des plantes est extrêmement variable. Les chiffres suivants, qui sont des moyennes, donneront une idée des richesses en tannin des différents végétaux.

Noix de galle ..... de	35 à 65 %
Racine de tormentille.....	46 —
Écorce d'aulne.....	36 —
— d'abricot.....	32 —
— de grenadier.....	32 —
— de marron d'Inde...	12 à 18 —
— de chêne.....	23 —
Sumac de Sicile.....	34 —
— de Malaga.	30 —
Thé Souchong.....	15 à 32 —
— vert.....	12 à 32 —

Cachou de Bombay.....	51 %
Cachou du Bengale.....	48 —
Saule écorce).....	12 à 16 —
Galle d'Alep.....	60 à 80 —
— de Chine.....	50 à 75 —
— de Smyrne.....	33 à 60 —

L'action des matières tannifères sur les sels de fer fit employer ces matières pour produire des encres dès les temps les plus reculés.

Pendant des siècles, les noix de galle de diverses sortes et de diverses provenances ont été les seuls agents pour la teinture en noir. Ce n'est qu'à une époque bien plus rapprochée de nous que le bois de campêche lui a été substitué; encore la teinture des soies emploie-t-elle toujours des matières astringentes.

Ces matières astringentes ou extractives, comme on les appelait autrefois, sont retirées des végétaux au moyen de l'eau, dans laquelle le tannin est très soluble, surtout à chaud; cette solution coagule l'albumine et la gélatine et donne, avec les sels ferriques, des colorations diverses caractéristiques suivant les provenances des différents tannins. L'émétique précipite les solutions de matières astringentes.

Seguin, vers 1795, entrevit que les matières astringentes devaient renfermer un principe actif, et Proust, en 1798, isola ce principe et lui donna ensuite le nom de tannin (1).

Plus tard, de 1825 à 1833, les travaux remarquables de Berzélius et de Pelouze démontrèrent le caractère acide du tannin qui alors fut appelé *acide tannique*; le principe du procédé inventé, à cette époque, par M. Pelouze, pour préparer le tannin dans un état de pureté, est encore appliqué aujourd'hui.

De son côté Berzélius distingua les divers tannins par des noms indiquant leurs origines.

L'*acide gallotannique* dériva de la noix de galle; l'*acide quercitannique* de l'écorce de chêne; l'*acide cachoutannique* du cachou; l'*acide quinotannique* des quinquinas; l'*acide cafétannique* des cafés; l'*acide morintannique* du bois jaune ou morin, etc.

En prenant le tannin de la noix de galle comme type de comparaison, voici les principaux caractères des autres tannins.

1° Aucun ne se dédouble en acide gallique;

2° Ils forment avec les acides minéraux des composés plus solubles:

3° Les tannins du chêne, du café, du cachou ne précipitent pas par émétique;

4° Le tannin du café ne précipite pas par la gélatine et l'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge sang;

5° Les tannins du café, des quinquinas, du cachou et du bois jaune colorent les sels ferriques en vert plus ou moins foncé; les autres donnent des colorations bleues.

(1) Dans le Dictionnaire de Littré, reproduit par presque tous les autres, on trouve écrit, *tanin*; c'est une erreur, car les premiers mémoires qui font mention de ce corps portent *tannin*. (Note de M. Grimaux.)

Outre ces substances, on essaie sans cesse de nouveaux produits végétaux tannifères, et cela se comprend parce que, suivant leur origine, ces produits renferment des principes actifs différents.

Constitution du tannin. — Strecker ayant transformé, par les alcalis, le tannin en glucose et ac. gallique:

$$\underbrace{C^{27}H^{22}O^{17}}_{\text{Acide tannique.}} + \underbrace{4H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{3\,C^7H^6O^5}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}}$$

on crut que c'était un glucoside; mais Schiff, en chauffant plus longtemps et plus fortement ce mélange de soude et de tannin, n'a trouvé que de l'eau et de l'ac. gallique:

$$\underbrace{C^{14}H^{10}O^9}_{\text{Acide tannique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2\,C^7H^6O^5}_{\text{Acide gallique.}}$$

Le glucose n'est qu'à l'état de mélange.

Depuis, Schiff a démontré que les ac. faibles (ac. sulfurique dilué) transformaient le tannin en ac. gallique; cette même transformation s'opère également sous l'influence de certains ferments.

De là à considérer le tannin comme un acide digallique, il n'y avait qu'un pas, que Schiff a franchi en reproduisant un semblable acide en chauffant l'ac. gallique avec l'ac. arsénieux. Mais il reste toujours un certain doute sur l'identité du tannin avec cet ac. digallique synthétique. D'un autre côté, la scission du tannin en 2 mol. d'ac. gallique ne se fait pas avec des rendements théoriques; on ne dépasse guère, dans les meilleures conditions, 60 à 70 %. Tous les tannins ne se dédoublent pas comme le tannin de la noix de galle; ainsi l'ac. cafétannique par les alcalins donne de l'ac. caféique et de la mannitane.

$$\underbrace{C^{15}H^{18}O^8}_{\text{Tannin du café.}} + H^2O = \underbrace{C^9H^8O^5}_{\text{Acide caféique ou ac. cachoutannique.}} + \underbrace{C^6H^{12}O^5}_{\text{Mannitane.}}$$

Le tannin du cachou, dans les mêmes circonstances, se dédouble en phloroglucine, et le tannin du bois jaune en ac. protocatéchique et en phloroglucine.

Les tannins de quercitron et de l'écorce de chêne donnent de la quercétine et de l'isodulcite.

Les tannins sont des corps diversement colorés et amorphes, bien qu'ils semblent offrir parfois la forme cristalline. Purifié à l'éther, celui de chêne a un aspect très léger (un litre ne pèse que 400 gr.), tandis que, préparé à l'alcool ou à l'eau, il est beaucoup plus lourd (un litre pèse 1350 à 1400 gr.).

Les tannins sont solubles dans l'eau, surtout à chaud, les alcools méthylique et éthylique, l'éther, l'ac. acétique et, en général, les acides étendus ainsi que les alcalis. Ces dernières solutions se colorent assez vite, surtout si les

liqueurs alcalines sont concentrées. Le benzène, la ligroïne, l'essence de térébenthine, ne dissolvent pas les tannins, mais ils les dissolvent si on leur ajoute 3 vol. d'alcool méthylique.

Dans le commerce, on trouve le *tannin à l'éther*; c'est le plus pur et le plus estimé, mais aussi le plus cher. Le *tannin à l'alcool* vient ensuite; quoique ayant de bonnes qualités, il ne vaut pas le précédent. Il est hygroscopique et doit être conservé dans des endroits secs.

Le *tannin à l'eau* est principalement fabriqué en vue de l'importation, à cause des droits sur l'alcool; bien fabriqué, c'est-à-dire complètement soluble dans l'eau, il peut rivaliser avec les tannins à l'alcool. Pour distinguer le tannin à l'alcool de celui à l'eau, on l'épuise à l'éther; celui-ci laisse, par évaporation, un résidu qui, redissous dans l'alcool, ne précipite pas par addition d'eau. Au contraire, avec un tannin à l'alcool, on observe, dans les mêmes conditions, un précipité notable dû aux graisses et aux résines, qui sont solubles dans l'alcool.

Les tannins à l'eau et à l'alcool sont principalement employés en teinture; le tannin à l'éther dans les couleurs délicates et les nuances pâles.

Sans parler des emplois anciens du tannin, sous forme de galle, de sumac, de quercitron, de mirobolans, de brou de noix, etc., etc., nous dirons qu'en impression, il fut utilisé parce qu'il empêchait les couleurs d'attaquer les mordants d'alumine, d'où des économies d'autant plus sensibles que les eaux étaient plus calcaires. Dans d'autres cas, comme par exemple en présence des sels de fer, il foncait les nuances.

Mais ce fut l'introduction des couleurs d'aniline qui donna au tannin l'importance qu'il occupe encore aujourd'hui. En effet, il forme, avec ces couleurs, particulièrement celles à caractères basiques, des combinaisons insolubles dans un excès de colorant, mais solubles dans un excès de tannin. Cette préparation rendrait les teintures sans oxydes métalliques très délicates, si l'on n'avait la précaution de transformer le tannin en un tannate insoluble à l'aide d'un sel métallique (particulièrement l'émétique) ou de la gélatine, etc.

Nous avons déjà dit que les nuances claires exigeaient le tannin à l'éther, mais pour les nuances foncées, les tannins impurs conviennent très bien, car, outre leurs principes astringents, ils renferment des *matières fauves* qui s'ajoutent à la couleur et produisent des nuances plus corsées.

Application du tannin. — Quelle est la quantité de tannin à employer? D'après un travail de M. J. Kœchlin (*Soc. ind. Mulhouse*, 1882), on prend généralement, pour les couleurs vapeurs au tannin, une quantité de tannin qui varie d'après l'espèce de matière colorante employée. Ainsi la fuchsine ou le violet de méthylaniline exigent le double de leur poids de tannin, le vert malachite ou le vert méthyle le triple, le bleu méthylène le quadruple. Pour la coupe des couleurs, il faut encore augmenter la dose de tannin parce que l'épaississant absorbe une partie de cette substance, au détriment de la couleur.

En outre, l'on ajoute toujours, à la couleur, une certaine quantité d'acide tartrique, 50 grammes par litre de la couleur, pour rendre sa nuance plus vive et pour faciliter la dissolution de la laque tannique, surtout en présence de certains épaississants. On ajoute aussi quelquefois du bisulfite de soude seul, ou additionné de zinc en poudre; il agit comme dissolvant et comme réducteur de la couleur d'aniline.

Quant aux épaississants, le plus convenable est certainement la gomme Sénégal; mais, par économie, on lui substitue des épaississants moins coûteux.

Le bleu méthylène réduit par le bisulfite et la poudre de zinc peut être mélangé aux couleurs alizarine sans l'assistance de l'acide tannique.

En général, toutes ces couleurs gagnent en intensité et souvent en vivacité quand on les imprime sur tissu huilé ou stannaté. Dans ce dernier cas, on pourra se passer d'acétates métalliques, parce que l'étain fixe la matière tannante. C'est surtout par un passage en émétique que ces couleurs au tannin gagnent en solidité; elles résistent au savon bouillant, et ne gagnent pas comme résistance à la lumière.

On a reconnu que pour précipiter :

5 p. tannin, il faut environ
1 p. d'émétique en présence de
1 p. cristaux de soude.

En pratique, pour fixer le tannin ou son mélange avec la matière colorante, il faut en moyenne de 10 à 20 gr. d'émétique par litre du bain; le bain se donne ordinairement chaud et même bouillant (1'). Ce passage transforme le tannin en tannate métallique insoluble; il est tout aussi nécessaire en teinture que pour les couleurs fixées sur tissu par vaporisage.

Pour les mordants *tannés* qui sont destinés à être teints avec des couleurs d'aniline, après l'émétique on passe au savon à 60° C., ou encore mieux en son pour enlever les parties non mordancées, puis l'on teint; de cette façon, le blanc reste beau après la teinture.

Les fibres végétales absorbent facilement le tannin par teinture, dix fois plus que par le foulardage dans la même liqueur. Aussi faut-il prendre pour foularder des dissolutions 10 fois plus fortes (100 gr. par litre, au lieu de 10 gr. que l'on prendra si l'on opère par teinture). Mais dans les deux cas le tannin n'est pas fixé; il s'en va par lavage à l'eau pure, mais non pas dans des solutions faibles de tannin. Jusqu'à 50-60° C., le tannin est de plus en plus absorbé par la fibre; au-dessus, la solution ne cède plus son tannin et la fibre commence à l'abandonner. Aussi les préparations en tannin seul demandent-elles à être séchées à l'air chaud; sur les appareils chauffés à la vapeur elles se strient.

Par ce qui précède, on voit que l'on a avantage à transformer le tannin en sel insoluble.

Fréquemment, dans l'impression, on transforme les mordants en tannates. Pour cela, après dégommage, on teint en tannin avec addition de gélatine, on régénère le blanc en savonnant à 60° C. ou passant en son, on teint ensuite. On peut ainsi arriver, par teinture, à des enlevages blancs, ceux-ci étant faits sur mordant (Voy. *Revue*, t. 1, p. 178 et 179).

On obtient un gros bleu en imprégnant en tannin à 25 gr. par litre, séchant, fixant en pyrolignite de fer à 14° B. neutralisé avec 25 gr. de craie par litre ; laver, teindre en bleu méthylène et savonner. Un passage en acide ou acide et sulfite peut retirer à ce bleu la partie noire qui le fonce.

On peut aussi imprimer directement des mordants mélangés avec du tannin, les vaporiser, les dégommer et les teindre ; ainsi :

1 lit. eau gommée épaisse,
150 gr. acide tartrique,
250 gr. tannin,
1 lit. acétate d'alumine à 10° B.

Aussi, pour mordancer rapidement par voie humide, le meilleur procédé consiste à foularder en tannin à 50 gr. par litre; laisser coucher quelques heures; on foularde dans un bain d'alun (150 gr. alun neutralisé avec 50 gr. cristaux de soude); quelques heures après on lave. Ce mordançage immédiat convient aussi bien pour la teinture en alizarine que pour les couleurs d'aniline ou d'autres matières colorantes naturelles : graine de Perse, campêche, etc.

Ce procédé a donné naissance à de nombreux et multiples articles, selon le sel métallique pris pour précipiter le tannin : fer, chrome, urane, cobalt, nickel, alumine, étain, etc., et ensuite la couleur choisie seule ou mélangée avec d'autres.

Emploi des tannins comme matières colorantes. — Outre la coloration qu'ils donnent avec certains sels métalliques, comme ceux de fer (encres), les tannins donnent naissance, dans certaines réactions, à des couleurs ayant reçu des applications. C'est ainsi que chauffés avec les amines nitrosées, ils engendrent des couleurs généralement bleues ou violettes dont quelques-unes sont très intéressantes, comme la *gallocyanine* (nitroso-diméthylaniline sur ac. gallique) découverte par M. Horace Koechlin. Avec l'ac. phtalique et l'ac. gallique, on obtient la galléine, matière première servant à la préparation de la céruléine.

Pour ces préparations, les tannins à réaction *bleue* avec les sels ferriques ont beaucoup plus d'intérêt que les tannins à réaction *verte*. Il en est d'ailleurs de même pour les autres emplois.

Certains de ces tannins, à réaction verte comme les catéchines, offrent la propriété commune de se transformer, sous l'action des oxydants (bichromate de potasse) en matières colorantes brunes très intenses et très solides qui ont reçu, dans la teinture et dans l'impression des tissus, les applications les plus étendues. Aussi le commerce des cachous est-il des plus considérables.

La *maclurine*, le tannin du bois jaune (maurus tinctoria), fournit plusieurs dérivés colorants. Digérée dans de l'acide sulfurique, elle se transforme en une matière colorante rouge (acide rufimarinique); réduite en solution acide, elle donne lieu à la *machromine* incolore, qui se colore en bleu par les composés oxydants.

Chauffée longtemps avec de l'ac. sulfurique d'une certaine concentration, la maclurine donne une matière colorante brune utilisable dans certains cas.

NOUVELLES COULEURS

Par M. L. LEFÈVRE.

JAUNE DIPHÉNYLE ET CITRONINE DIPHÉNYLE (*Geigy*).

Ces deux colorants sont destinés à la teinture directe du coton et des tissus mixtes mi-laine mi-soie.

Ces deux colorants se présentent sous l'aspect de poudre brun rouge clair ayant les réactions suivantes :

Solution dans	L'eau.	L'alcool.	HCl dilué.	NO^3H dilué.	SO^4H^2 66° B.	NaOH dilué.
Jaune diphényle.	Jaune brun trouble.	Très peu soluble.	Un peu plus foncé que H^2O.	Comme dans H^2O.	Brun rouge.	Un peu plus foncé que H^2O.
Citronine diphényle.	Jaune clair.	Id.	S'éclaircit.	S'éclaircit.	Id.	Pas de changement.

Teinture. — Elle s'effectue, pour le coton, comme celle des autres couleurs diphényle en teignant une heure au bouillon sur bain de sulfate sodique (sel de Glauber). La résistance de ces teintures à la lumière est assez bonne ; par une ébullition d'un quart d'heure en lessive de soude (5 cc. de lessive à 40° B. par litre d'eau le bain devient jaune et le coton blanc s'y colore en jaune pâle tenant au lavage ; la nuance de la couleur essayée, diminue sensiblement d'intensité.

Le savon bouillant (6 gr. par litre) pendant une demi-heure, produit un effet analogue, mais avec moins d'énergie.

D'après les prospectus du fabricant, un passage d'un quart d'heure en bichromate de po-

tasse à 3 % suffirait pour rendre les teintures complètement solides à la lessive.

L'ac. chlorhydrique dilué (25 cc. par litre d'eau) à froid pendant un quart d'heure n'a aucune action sur les couleurs.

L'échantillon n° 13 a été teint avec 1 % de jaune diphényle et l'échantillon n° 14 avec 1,5 % de citronine diphényle.

NOIRS ZAMBÈZE BR (*Act. gesell.*)

La série des noirs diazotables sur fibre vient encore s'augmenter d'une nouvelle marque qui présente quelques propriétés intéressantes, en particulier sa bonne résistance à la lumière, aux lessives alcalines et aux acides.

Le noir zambèze BR teint directement le coton, sur bain de soude et de sulfate de soude, en bleu foncé. Pour arriver ensuite par diazotation à un bon noir, il faut employer 6 % de colorant. Le diazotage se fait comme d'habitude et les meilleurs développateurs à employer sont le β-naphtol (90 gr. pour 10 k. de coton) ou la toluylène diamine (150 gr. toluylène diamine chlorhydrate) ou un mélange de 60 gr. β-naphtol et 60 gr. de chlorhydrate de la diamine. Rien de nouveau dans la façon d'opérer; pour la nuance on comparera les échantillons n°s 15 et 16, la nuance au β-naphtol est plus bleutée que celle à la toluylène diamine.

Les fabricants recommandent un passage de 1/2 h., à l'ébullition, en sulfate de cuivre (2 %) et ac. acétique (0,5 %) pour augmenter la solidité au lavage. Cette solidité est bonne : une exposition de près de deux mois à la lumière en décembre et janvier, à une époque il est vrai où cette action est peu active, n'a pas donné grand changement.

Soumises un quart d'heure à l'ébullition avec une solution de soude caustique (10 cc. soude à 40° B. par litre d'eau), les nuances ne changent presque pas, le bain se colore légèrement en violet sale. En opérant une demi-heure à l'ébullition avec une solution de savon (6 gr. par litre) les nuances changent très peu, le bain prenant une coloration bleuâtre faible. L'ac. chlorhydrique (30 cc. d'ac. du commerce dans 1 lit. d'eau) un quart d'heure, à froid, ne fait éprouver aucun changement, le bain restant incolore.

BORDEAUX S (*Act. gesell.*).

C'est un colorant acide pour laine. Le produit commercial est une poudre soluble dans l'eau en rouge cerise, très peu soluble en ponceau dans l'alcool. La solution aqueuse ne change pas par l'ac. chlorhydrique ou l'ac. nitrique, elle devient plus foncée par addition de soude. La solution dans l'ac. sulfurique concentré est bleue.

La teinture sur laine se fait comme à l'ordinaire, les bains ne s'épuisent pas complètement. L'échantillon n° 12 a été teint avec 2,5 % de colorant.

Soumise pendant 10 minutes à un bain de savon (6 gr. par litre) chauffé à 60° C., cette teinture perd un peu de son intensité et devient légèrement plus bleuâtre; le bain se colore en rose. Au foulon, la dégradation s'accentue.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 12 janvier 1898.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, d'Andiran, A. Brandt, Fischesser, Frey, E. Grandmougin, Grosheintz, Jeanmaire, Noelting, O. Schmerber, Henri Schmid, Cam. Schœn, Stamm, Wehrlin, Freyss; total : quinze membres.

M. le secrétaire donne connaissance d'une lettre de M. F.-A. Bernhardt, faisant suite à celles des 26 et 27 novembre 1897, qui concerne le brevet de gaufrage de M. Robert Deissler, de Treptow-Berlin, dont il a été question dans la séance du 8 décembre dernier. A ce sujet, le comité se rallie à l'avis que le brevet R. Deissler, du 23 juin 1894, repose sur l'emploi d'une gravure particulière pour communiquer au coton, par gaufrage, l'aspect de la soie. Cette gravure se compose de hachures très fines de directions variables et serrées de façon que leur nombre soit de cinq à vingt par millimètre. Le comité ne croit pas qu'antérieurement au brevet des gravures aussi fines aient été employées dans l'industrie, cependant il n'a pas été en mesure de le vérifier.

Il demeure certain, toutefois, que les effets chatoyants obtenus depuis fort longtemps sur une machine à gaufrer au moyen de rouleaux portant des filets fins, de profondeur et d'écartement courants ne sauraient être revendiqués par M. Deissler. Par contre, pour faire tomber le brevet, il faudrait établir que les gravures extraordinairement fines dans le genre de celles dont il a été question ont été appliquées antérieurement au gaufrage des tissus. Des renseignements complémentaires sur cette question ne pourraient se trouver qu'en Angleterre.

MM. Bloch et Zeidler présentent une note additionnelle au procédé d'enlevage blanc et rouge de paranitraniline pour indigo (séance du 17 novembre 1897) qui sera jointe au premier travail, renvoyé à l'examen de M. Grandmougin.

M. Albert Scheurer donne lecture d'une communication de M. J. Brandt sur quelques corps pouvant remplacer le β-naphtol dans la production des couleurs azoïques sur la fibre. Les dérivés orthoazoïques des phénols sont les seuls qui possèdent une solidité suffisante au savon; l'emploi des phénols, pouvant remplacer le β-naphtol, se trouve donc limité aux dérivés

phénoliques ayant la position para occupée, ce qui force la liaison azoïque à se placer en ortho vis-à-vis de l'hydroxyle. Toutefois, en imprimant sur tissu, préparé en β-naphtol, une faible quantité d'α-naphtolate de soude, après passage en bain de diazo d'α-naphtylamine, la nuance est considérablement plus foncée et on obtient sur cramoisi des conversions puce très réussies.

Le dioxynaphtalène 2 : 7 plaquée sur tissu en solution alcaline, additionnée de glucose pour empêcher son oxydation, donne, avec les bases généralement employées pour le β-naphtol, des colorants tirant au brun, qui résistent parfaitement au savonnage; il semblerait donc qu'il y ait formation de dérivés diazoïques. Les couleurs obtenues avec la paraoxyquinoléine, plaquée en solution alcaline sur tissus, se développent très bien sans addition d'acétate de soude au bain de diazo : l'auteur attribue ce fait à la basicité du groupe quinoléique. Les résultats obtenus avec le paracrésol sont intéressants, car les nuances qu'il donne varient du jaune au mode, mais présentent le grand inconvénient de donner lieu à une sublimation jaune et de teindre par ce fait les papiers d'emballage. — Le comité remercie M. J. Brand de sa communication et en demande l'impression au Bulletin.

M. Henri Silbermann demande à concourir à un prix pour son ouvrage *Die Seide*, dont il présente le premier volume. — Renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

MM. Noelting et Freyss ont examiné les plis cachetés n°s 487, 488, 489 et 490 et proposent, en raison de son importance, la publication au Bulletin du pli n° 488 : « Réaction du sulfure de carbone sur la diméthylaniline », étudié par M. J. Weinmann (séance du 13 octobre 1897). — Approuvé.

M. Grandmougin soumet son rapport sur le pli cacheté de M. Brandenberger et les communications de MM. Bloch et Zeidler, les deux relatifs à l'article enlevage rouge paranitraniline et blanc sur bleu cuvé, et propose l'impression de ces travaux, suivis du rapport. — Le comité approuve ces conclusions, mais prie MM. Bloch et Zeidler de condenser à cet effet leurs différentes notes en un seul travail suivi, et décide qu'à cet effet, ces différentes lettres seront renvoyées à leurs auteurs.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures.

Séance extraordinaire du 18 janvier 1898.

La séance est ouverte à 6 h. 1/2. — Présents : MM. Albert Scheurer, Noelting, Cam. Schœn, Wehrlin, Romann, Galland, Wild, Frey et Weiss. — Excusés : MM. Jeanmaire, Kopp, Freyss et Stamm.

Le secrétaire, M. Alb. Scheurer, prononce les paroles suivantes :

« Messieurs,

« Notre collègue Horace Kœchlin est mort le 16 janvier. Je remplis, en vous annonçant cette nouvelle, le plus cruel des devoirs.

« Personne ne saurait douter de l'émotion profonde que cet événement provoque dans nos cœurs.

« Atteint d'une maladie qui ne pardonne pas et qui ne lui a épargné ni les douleurs physiques ni les souffrances morales, il s'est éteint laissant sa famille dans la désolation.

« Qu'elle nous permette, à nous qui avons été ses amis et ses collègues, à nous qui plus que personne, peut-être, avons été à même d'apprécier ses brillantes qualités de chercheur, son talent d'observation si remarquable, son imagination si féconde et ses merveilleuses aptitudes créatrices, de lui adresser l'hommage de nos profonds regrets et des sentiments de deuil qu'éveille en nous son inoubliable souvenir.

« Une dépêche de M. Lefèvre, le collaborateur d'Horace Kœchlin à la *Revue générale des matières colorantes*, nous prie de le comprendre parmi nous dans l'expression de nos regrets. »

La séance est levée en signe de deuil.

ROUEN. — *Assemblée générale.*

La Société industrielle de Rouen, dans son assemblée générale de janvier, a décerné à Horace Kœchlin une grande médaille d'honneur spéciale pour l'ensemble de ses travaux remarquables sur les industries de la teinture et de l'impression.

Séance du 10 décembre 1897.

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. J. Reber, président, Ch. Benner, Gustave Benner, Blondel, Buguet, Courtonne, André Dubosc, Faure-Biguet, Gascard père, Gascard fils, Hoffmann, Kien, Knieder, René Kœchlin, Kohn, Maurice Lecœur, A. Le Roy, L. Monet, Piequet, Charles Reber.

Absent et excusé : M. Lailler père.

Sur la proposition de plusieurs de ses membres, le comité de chimie, désirant s'associer à l'éclatant témoignage de sympathie et de reconnaissance rendu à notre collègue M. Horace Kœchlin par la Société industrielle de Mulhouse, vote, par acclamation, une médaille d'honneur spéciale à l'éminent chimiste à qui la teinture et l'impression sont redevables de tant de travaux et de découvertes de la plus haute importance. Le comité charge son secrétaire de faire les démarches nécessaires auprès du bureau de la Société.

M. Piequet entretient le comité d'un pétitionnement qui s'organise dans les principales villes industrielles, dans le but d'obtenir l'assimilation aux ouvriers d'art des jeunes gens se destinant à la teinture et à l'impression. Il y a à ce sujet une re-

grettable lacune dans la loi militaire de 1889 ; le comité nomme, pour étudier cette intéressante question, une commission chargée de déposer un rapport qui sera lu en assemblée générale, pour être, s'il en est ainsi décidé, transmis officiellement par la Société industrielle à la Chambre de commerce de Rouen dont on demandera le bienveillant concours. Sont nommés membres de la commission : MM. Charles Benner, Blondel, Faure-Biguet et Piequet.

Une notice nécrologique de M. Gauthier sur Paul Schützenberger sera remise à notre collègue M. Oscar Joseph, ancien élève du regretté chimiste, pour en faire un extrait destiné à notre bulletin.

Le bureau de la Société envoie au comité une lettre de la Chambre de commerce de Rouen, donnant communication d'une demande de prix adressée par MM. Seyewetz et Sisley au sujet de leur *Traité des matières colorantes artificielles*.

La question a déjà été soumise directement à la Société industrielle par les auteurs ; le comité prie M. Blondel de vouloir bien se charger du rapport, le comité de chimie concluant à l'unanimité par la demande d'une médaille d'or.

Le compte rendu du deuxième Congrès de chimie appliquée sera remis à M. Courtonne, délégué de la Société industrielle, pour résumer les points pouvant intéresser les diverses industries de notre région.

M. André Dubosc engage le comité de chimie à étudier la question de l'indigo artificiel, et expose le résumé de travaux qu'il a entrepris sur ce sujet ; notre collègue se propose de lire à une prochaine réunion un travail complet.

La séance est levée à 7 heures.

149

REVUE DES JOURNAUX

JOURNAUX ANGLAIS

Par MM. René LÉVY, DEMONGET et VAN CAULAERT.

Dans la séance du 10 décembre 1897, il a été présenté et discuté à la section de Manchester de la *Société of Dyers and Colourits*, les intéressantes communications dont les extraits suivent. Elles sont publiées *in extenso* dans le numéro de janvier 1898 du *Journal* de cette Société.

Expériences sur l'action du carbonate de chaux comme réserve dans la préparation du noir d'aniline, par MM. R. J. FLINTOFF et E. ORMEROD. — Dans une note précédente, l'un des auteurs (R. J. Flintoff, *The Influence of line stains*, même journal, 1897, p. 107) a comparé les propriétés de certains sels de chaux (acétate, hydrate, chlorure) de résister à la formation du noir d'aniline et avait trouvé que le chlorure empêchait en partie la formation du noir.

De nouvelles expériences ont montré que le savon de chaux ne possède qu'une action préventive très faible ou nulle sur la formation du noir. Par contre, le carbonate de calcium forme une meilleure réserve que l'acétate ou l'hydrate de chaux.

Il possède l'avantage important de donner un blanc supérieur, ce qu'on peut attribuer à l'action résistante mécanique qu'il possède, à côté de son action chimique qui est de neutraliser l'ac. libre nécessaire pour que l'oxydation ait lieu.

Le composé insoluble, imprimé sur la fibre, doit d'abord exercer une certaine action répulsive sur le mélange pour noir d'aniline dans lequel on foularde le tissu. Et comme le carbonate insoluble empêche la solution pour noir d'aniline de saturer le tissu au même degré que dans les parties voisines où l'on n'a pas imprimé de réserve, la formation du noir sur le tissu, due à cette solution, est plus superficielle et par conséquent plus facile à se déplacer pendant le savonnage. C'est, croyons-nous, ce qui explique pourquoi $CaCO^3$ — réserve insoluble — donne des blancs supérieurs à ceux obtenus avec les sels solubles de sodium, d'un usage général aujourd'hui.

Il est bon d'ajouter, pour corroborer l'explication précédente, qu'en renversant le procédé — c'est-à-dire imprégnant le tissu avec le mélange pour noir d'aniline et impression subséquente de l'enlevage — la différence entre les blancs est pratiquement nulle.

Le carbonate de chaux possède donc un coefficient de résistance supérieur au carbonate de soude, si l'on nous permet d'employer cette phrase.

On pourrait, peut-être, prévoir ce résultat si l'on considère que le pouvoir de neutralisation d'un poids donné de carbonate de chaux (mol. = 100) est supérieur à celui d'un poids égal de carbonate de soude (mol. = 106). Mais le léger avantage en faveur du sel de chaux n'est pas suffisant pour expliquer sa supériorité qu'il faut attribuer à son insolubilité.

Dans des expériences analogues, faites avec d'autres carbonates insolubles, nous avons trouvé, comme on devait s'y attendre, que les actions résistantes sont en raison inverse des poids moléculaires.

Les carbonates qui suivent sont rangés dans l'ordre correspondant à leur action : 1. $MgCO^3$; 2. $CaCO^3$; 3. $ZnCO^3$; 4. $BaCO^3$.

Le carbonate de soude trouve sa place entre les carbonates de Ca et de Zn, mais étant soluble, il n'obéit pas aussi bien à la règle précédente que les carbonates insolubles.

Il n'y a aucune raison pour que l'on n'emploie pas $CaCO^3$ comme réserve pour noirs d'aniline, avec avantage au point de vue des blancs obtenus. Et bien que l'économie qui résulterait de cet emploi ne soit pas très grande, il reviendrait meilleur marché.

Les mélanges à imprimer, dans nos expériences, furent préparés en épaississant, avec des solutions de gomme, les pâtes des différents carbonates. Ainsi le mélange = 1 partie de carbonate de chaux (30 % $CaCO^3$), 4 parties de solution de gomme, a donné de bons résultats.

Les carbonates ont été préparés par double

décomposition des chlorures correspondants et du carbonate de soude.

Les auteurs ont remarqué que dans le cas du carbonate de chaux, il se forme d'abord un précipité abondant et gélatineux qui devient ensuite opaque et se précipite à la partie inférieure, tandis que quelques bulles gazeuses de CO^2 se dégagent, plus abondantes à chaud, et en présence d'un excès de Na^2CO^3 ou avec $NaHCO^3$. Il se formerait un carbonate basique $CaCO^3$ $(Ca(OH)^2)^n$ qui, en résorbant CO^2 resté dans la solution, donnerait le carbonate neutre.

M. Green, qui préside la séance, pense que le procédé est susceptible d'application. D'après M. Langdon, on emploierait en effet aux États-Unis, depuis un an ou deux, les carbonates alcalins insolubles et $ZnCO^3$ à côté du vieux procédé à l'acétate de soude et à l'oxyde de zinc.

Dans sa réponse, M. Flintoff dit qu'il a fait usage du noir au ferrocyanure. Il est, comme M. Knecht, étonné que le savon de chaux n'ait pas agi comme réserve et pense que cela vient de l'état de celui-ci, sa finesse n'étant pas suffisante pour se fixer en quantité sur le tissu. (On trouvera dans le numéro de mai 1894 du *Journal of the Soc. of Dyers et Col.*, un intéressant article de M. Ch. Dreyfus relatif aux réserves et enlevages sur noir d'aniline.)

Une formation intéressante du noir d'aniline, par M. E. Knecht. — Les méthodes usuelles de production de noir d'aniline sur les tissus de coton peuvent se ranger en deux classes :

1° *Noirs teints* ; la production de la couleur sur la fibre s'effectue dans le bain de teinture, l'agent oxydant ordinairement employé étant l'ac. chromique ;

2° *Noirs par exposition* (aged blacks) ; s'emploient d'ordinaire pour les tissus en pièces.

Dans ces procédés, les fibres sont imprégnées mécaniquement d'un sel d'aniline, d'un *transporteur* d'oxygène et de chlorate de potasse ou de soude. Après séchage, on développe le noir par exposition à l'air (ageing).

On a proposé de nombreuses méthodes, différentes des précédentes, pour la production du noir d'aniline, mais aucune ne semble avoir rencontré un succès pratique. Je ne citerai que celle mentionnée par Nietzki dans sa *Chimie des mat. col. organiques*, car de toutes les méthodes portées à ma connaissance elle se rapproche le plus de celle que je vais indiquer. D'après cette méthode, le coton est d'abord teint en bronze de manganèse, puis on plaque en sel d'aniline, sèche et expose à l'air. On voit que, dans cette méthode, l'agent oxydant est fixé sur la fibre avant son imprégnation avec le sel d'aniline.

D'après les observations que j'ai récemment faites, il est même possible d'avoir l'agent oxydant en combinaison chimique véritable avec la fibre, sous la forme d'ac. nitrique.

Du coton, nitré avec un mélange d'acides de manière à former une trinitrocellulose, fut imprégné avec une solution de 25 % de sel d'aniline, séché, puis vaporisé quelques minutes sans pression. On obtient un très bon noir, si l'on a soin d'entourer la substance de calicot, avant et pendant le vaporisage ; si l'on néglige cette précaution, il ne se forme pas de noir. Il est intéressant de remarquer qu'à chaque expérience, le calicot, dont on se servait pour envelopper le tissu à développer, était complètement rongé, tandis qu'en général, la substance elle-même n'était pas attaquée.

L'addition de sels de vanadium au sel d'aniline ne donne pas de meilleurs résultats, mais au contraire des résultats inférieurs, montrant ainsi qu'un transporteur d'oxygène n'était pas nécessaire.

Le noir obtenu, sans être tout à fait uniforme, est, généralement parlant, d'une nuance bien nourrie et a l'avantage de ne pas batteler et de ne pas verdir.

Je n'ai pas l'intention de proposer l'usage d'une substance aussi dangereuse que la trinitrocellulose pour la préparation du noir d'aniline, mais je désire simplement attirer l'attention sur ce fait que, pour obtenir un noir d'aniline, il est possible d'avoir l'agent oxydant combiné à la fibre. Je ne doute pas qu'il soit possible de produire ce noir sur du coton qui n'a été que légèrement nitré et qui ne soit pas inflammable.

Dans la discussion, M. Flintoff, tout en admettant l'intérêt de la communication précédente, ne pense pas qu'elle puisse avoir aucune importance pour la pratique.

Pour expliquer que la fibre à teindre n'est pas affectée, il suggère que l'énergie de l'action oxydante est réduite à un minimum par la présence de l'aniline qui s'attaque d'abord. D'un autre côté, quand le tissu ne contient aucune substance sur laquelle l'agent oxydant puisse réagir, la cellulose est attaquée, et par suite la fibre affaiblie.

Dans sa réponse, M. Knecht présente une autre supposition pour expliquer l'affaiblissement de la fibre. Il admet que pendant la formation du noir, il y a mise en liberté d'acide, et il n'y a rien pour le neutraliser sur le calicot extérieur. D'autre part, on sait que la nitrocellulose n'est pas attaquée par les acides.

Un brevet allemand a justement pour objet la préparation de tissus en coton nitré qui résistent aux acides. Bien que le noir obtenu par sa méthode ne brûle pas mieux que le coton ordinaire, il n'a pas obtenu de résultats satisfaisants en opérant sur une petite échelle. Cependant les noirs produits étaient souvent très bons et avaient l'avantage que bien des noirs d'aniline ordinaires ne possèdent pas toujours, de ne pas verdir et de ne pas batteler.

Note sur l'oxycellulose, par M. John

Allan. — La formation de l'oxycellulose, composé d'abord découvert par Witz, comme se produisant dans ou sur le coton et les fibres analogues par l'action des hypochlorites dans le procédé ordinaire du blanchiment, est du plus grand intérêt pour tous ceux qui sont engagés dans la fabrication de tissus de coton blancs ou colorés.

On a relativement peu étudié les propriétés de ce corps, et l'on s'est contenté de préciser les propriétés et les réactions chimiques plutôt que la manière dont cette substance se comporte quand on la soumet aux différents procédés techniques que subissent les tissus de coton dans la fabrication. C'est pour éclaircir ce dernier point que j'ai commencé, il y a un an, ce travail que des circonstances m'ont empêché d'achever. Ce que j'ai observé mérite cependant d'être mis en lumière.

Dans une note publiée en septembre 1897, par M. Léo Vignon dans les *Comptes rendus*, j'ai trouvé une confirmation complète d'une partie du travail que j'avais fait. Ceci est important à noter, ayant préparé chacun notre oxycellulose par deux méthodes très différentes.

On peut considérer la formation de l'oxycellulose comme le premier état de la décomposition de la cellulose en ses produits d'oxydation complète — H^2O et CO^2 — par un agent oxydant quelconque ; et, comme dans beaucoup de réactions analogues, il a été extrêmement difficile de régler la réaction de manière à obtenir un bon rendement du produit intermédiaire.

Une série d'essais ont été faits pour préparer l'oxycellulose par l'action de solutions d'hypochlorite de chaux et de soude à 5°, 10° et 20° Tw sur du coton purifié ; mais après un contact de vingt-quatre ou quarante-huit heures à froid ou une ébullition de trois à quatre heures, même quand l'attaque était suffisante pour que le coton pressé entre les doigts donne une pâte visqueuse, la quantité du produit oxydé était trop faible pour permettre d'en préparer une grande quantité.

Au contraire, le permanganate de potasse permet d'obtenir, d'une façon constante, des rendements élevés. L'oxydation peut avoir lieu en milieu acide, neutre ou alcalin ; mais, avec quelques soins, les meilleurs résultats s'obtiennent avec les solutions alcalines de permanganate.

Dans une expérience, 35 gr. de filés de coton purifié furent traités par 5 gr. de permanganate de potasse et 25 cc. de NaOH à 10° Tw dans 500 cc. d'eau ; on chauffe le tout jusqu'à ce que la couleur rose du permanganate ait disparu. Le résidu, tout à fait noir par suite du dépôt de peroxyde de manganèse, est alors lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage évaporées à sec ne laissent plus de résidu. La masse noire est ensuite extraite avec une solution de soude caustique à 35-40° Tw et le liquide jaune obtenu, acidifié par HCl, abandonne un volumineux précipité blanc d'oxycellulose qui, séché, correspond à 7,3 % du coton employé.

En employant une solution alcaline concentrée pour opérer une oxydation complète en même temps que s'extraie l'oxycellulose, le rendement de celle-ci diminuait à mesure que l'on augmentait les agents oxydants.

L'oxycellulose est bien plus sensible, à l'oxydation par les agents oxydants alcalins, que la cellulose; par conséquent tout essai fait pour pousser l'oxydation plus loin était accompagné de la destruction de l'oxycellulose formée. Il fallut donc oxyder et extraire la soude caustique séparément et les précipités obtenus en acidifiant les solutions alcalinisées furent traités ensemble. Le précipité blanc bien lavé fut séché lentement en le lavant à l'alcool, puis en présence de chlorure de calcium. On a ainsi une masse vitreuse, dure, semi-transparente, à cassure nettement conchoïdale ; les fragments possèdent une structure qui semble presque cristalline.

L'oxycellulose, ainsi obtenue, traitée par une solution de soude caustique moins concentrée que 15° Tw, devient tendre et augmente de volume, mais quoique elle prenne la même couleur jaune que ses solutions alcalines, elle ne se dissout pas même à l'ébullition. Les solutions de soude plus concentrées (25° Tw et au delà) la dissolvent, mais seulement après un contact prolongé, à froid ; la dissolution se fait bien plus facilement dans les solutions chaudes.

Nous pensions que le précipité produit en acidifiant le premier extrait de la cellulose oxydée dans la soude, renfermait peut-être du manganèse et, dans l'intention de le purifier, après un lavage prolongé, le précipité fut dissous dans une quantité minimum de soude caustique. Il se forme ainsi un sirop visqueux épais, qui cependant devient tout à fait fluide par addition d'une nouvelle quantité de soude caustique ou d'un peu d'eau. M. Léo Vignon a aussi noté cette propriété de l'oxycellulose, bien qu'il l'ait obtenue par ébullition du coton avec de l'ac. chlorhydrique et du chlorate de potasse.

Si la solution alcaline ainsi obtenue est considérablement diluée avec de l'eau, puis bouillie ou abandonnée quelque temps, une quantité considérable d'oxycellulose se sépare de la solution sous la forme d'un précipité floconneux ; cependant la précipitation n'a jamais semblé complète.

Avant de nous décider pour l'oxydation au permanganate en solution alcaline, nous avions étudié l'action séparée des réactifs acides et alcalins. Nous avons trouvé que, après ébullition de filés purifiés avec de la soude caustique de diverses concentrations, il ne se formait pas de précipité en acidifiant les extraits par HCl. Dans un cas nous avons observé une remarquable augmentation de la résistance des filés après ébullition pendant 10 minutes avec une solution de soude caustique à 80° Tw. Avant le

traitement le fil se brisait sous un poids de 77 gr.; mercerisé à froid avec de la soude à 80° Tw, la charge de rupture était de 121 gr.; mais quand le fil était bouilli avec cette soude, la charge s'élevait à environ 204 gr., bien que l'augmentation fût moins régulière que dans le cas du traitement à froid.

Un autre essai fait à l'ébullition avec une solution de 10 % H^2SO^4 pendant 15 minutes a complètement affaibli le coton qui, extrait avec la soude à 30° Tw, donne une solution d'où un abondant précipité blanc se sépare par l'action de HCl. Nous avons l'intention d'examiner ce composé qui est probablement de l'hydrocellulose.

Cette action de l'ac. sulfurique rend l'emploi de la solution alcaline de permanganate nécessaire pour obtenir de l'oxycellulose pure. On pourrait mentionner ici, que la méthode d'oxydation employée par M. Vignon a probablement donné naissance à une quantité considérable d'hydrocellulose à côté de l'oxycellulose, car l'on trouve que HCl a sur le coton une action très semblable à celle de H^2SO^4. Aussi ne faut-il accepter qu'avec circonspection les différentes analyses et les nombres qu'il donne, jusqu'à ce qu'il soit démontré que sa méthode d'oxydation ne donne que de l'oxycellulose.

Toute la substance qui reste après le traitement d'une certaine quantité de cellulose, telle que du coton purifié, par un agent oxydant jusqu'à ce que la fibre semble complètement détruite, est considérée d'ordinaire comme de l'*oxycellulose*. Mais il n'en est pas ainsi, car une substance oxydée de cette façon, après des traitements répétés par la soude, présente de moins en moins d'affinité pour les couleurs basiques, tandis que la substance obtenue en aciditiant les extraits à la soude caustique absorbe ces couleurs facilement et en quantité considérable, qu'elle soit à l'état gélatineux comme après précipitation, ou sous forme « vitreuse » obtenue par dessiccation.

Ces faits ont été mis en évidence par une série d'expériences: nous avons traité du calicot pendant peu de temps par des solutions alcalines chaudes de permanganate, en ayant soin de ne pas affaiblir le tissu; après lavage, on enlève le bioxyde de manganèse par un traitement au bisulfite de soude et termine par un lavage à l'eau chaude. Une partie de la pièce, immergée dans une solution de bleu méthylène, se teint en bleu foncé; d'autres échantillons extraits à la soude caustique présentent une affinité décroissante pour cette couleur et correspondant au nombre des extractions. Cependant il est impossible de ramener le calicot dans la condition primitive par rapport à ce colorant. Un essai de teinture sur du calicot traité par une solution de bisulfite de soude de même concentration et pendant le même temps que le coton oxydé ne montre aucun changement dans son affinité pour les couleurs basiques; dans un autre essai où le calicot fut soumis à l'action de la soude caustique de la concentration employée pour extraire l'oxycellulose, nous avons constaté une augmentation d'affinité pour ces matières colorantes, ce qui explique, du moins en partie, qu'il est impossible de déplacer, du coton oxydé, la substance absorbant la couleur par des traitements répétés avec un alcali.

Dans un cas d'oxydation avancée de filés de coton où la substance avait pris un état pâteux et avait apparemment perdu toute structure, après extraction à la soude caustique, le peroxyde de manganèse fut dissous avec une solution de bisulfite de soude; le résidu extrait à nouveau à la soude, puis bien lavé à l'eau chaude, fut séché.

Examiné au microscope, le produit présentait la structure des fibres de coton, bien que les filaments fussent très courts. Ce résidu possédait aussi une faible affinité pour les colorants basiques, comparable à celle du calicot dans les expériences citées. Nous pensions qu'il serait possible d'utiliser l'affinité de l'oxycellulose pour les couleurs basiques, en s'en servant comme mordant pour fixer ces couleurs sur le coton. Deux essais où un échantillon de calicot a été foulardé dans la solution alcaline seule dans un cas, et dans l'autre cas dans la même solution épaissie avec de la dextrine, puis ensuite passés dans HCl dilué, n'ont pas donné le moindre succès.

M. Knecht remercie l'auteur de son intéressante communication sur des substances de constitution peu connue, qui ne cristallisent pas et ne présentent aucune qualité définie. M. Flintoff remarque que la solution de l'oxycellulose dans la soude caustique pourrait être susceptible d'une application pratique. On obtiendrait vraisemblablement des effets analogues à ceux obtenus par impression de la *viscose* sur le coton, effets souvent très jolis. M. Allan répond que cette application de l'oxycellulose pour l'impression pourrait peut-être donner de bons résultats, bien que dans une expérience qu'il a faite à la hâte, il est vrai, il n'eut aucun succès (1).

La production de l'indigo en 1897 (2).

On estime la récolte de l'indigo pour 1897, à Calcutta, à 115 000 paniers.

Dans la province de Madras, la surface récoltée jusqu'à la fin d'août 1897 n'était que de 207 800 acres contre 290 500 pour la période correspondante de l'année précédente, présentant une diminution de 23 % sur la moyenne

(1) Voir l'observation de M. H. Kœchlin sur l'impression de la viscose faite avec de l'oxycellulose d'après cette théorie. Cette *Revue*, p. 51, col. 2).

(2) Résumé du rapport communiqué par MM. Schoultank, Engel et Cie, de Londres.

des dix années précédentes. On estime cependant que la récolte totale pour cette province s'élève à environ 175 000 paniers ou madras maunds de 25 livres chaque.

Bien que le surplus sur le marché de Londres soit de 16 416 caisses (contre 12 109 pour l'année dernière), l'estimation pour la récolte totale pour la prochaine saison : 115 000 + 175 000 madras maunds ou 175 000 paniers d'usine (*factory maunds*) est une des plus faibles depuis vingt ans.

Les réserves d'indigo que possèdent le commerce et les consommateurs sont très limitées et ces différentes circonstances auraient amené une hausse de prix sur le marché de Londres sans l'apparition soudaine de l'indigo synthétique qui a fait sensation dans le commerce.

Mais on aurait beaucoup exagéré l'importance de la teinture artificielle et sa concurrence future avec l'indigo naturel.

La Badische ne peut d'ailleurs produire qu'une quantité limitée d'indigo, la matière première employée étant elle-même restreinte. Le produit artificiel, qui est environ 20 à 25 % plus cher que l'indigo naturel, ne contient ni rouge d'indigo, ni colle d'indigo ; sa composition se rapproche de celle de l'indigo raffiné que l'on a essayé, depuis longtemps, d'introduire pour la teinture, mais sans succès.

Le procès de la tartrazine (1).

Le cas de la Badische Anilin und Soda Fabrik contre la Société chimique de Bâle, Bindschelder, vient de se terminer récemment devant la Chambre des Lords, dernière juridiction.

Le 7 juin 1895, MM. H. Johnson et C°, de Londres, commandaient 5 livres de *jaune solide T* qui furent remises à une agence de transports à Bâle par la maison Bindschelder pour être expédiées par la poste, comme c'est l'habitude de la maison dans le cas de produits brevetés en Angleterre (*ibid.*, p. 923). Le 14 novembre de la même année, la Badische commençait ce procès contre MM. Johnson et Bindschelder, le jaune solide T étant identique à la tartrazine, brevetée en Angleterre par la Badische (E. P. 9858[88]). A la suite d'un premier jugement par M. Justice Morth, MM. Johnson s'engagèrent à ne plus vendre la couleur, durent payer des dommages et les frais.

Le juge ayant considéré la Société Bindschelder conjointement coupable de contrefaçon, celle-ci avait fait appel du jugement et la majorité de la Cour d'appel l'avait cassé.

Les plaignants (la Badische) en appelèrent alors à la Chambre des Lords qui vient de confirmer le jugement de la Cour d'appel, la Société Bindschelder se trouvant et ayant agi en dehors de la juridiction, les marchandises ayant été délivrées à Bâle pour y être remises à la poste. Or, c'est une loi bien établie que, aussitôt les marchandises consignées entre les mains d'un agent de transports, celui-ci devient l'agent de l'acheteur et non pas celui du vendeur. Le fait que la poste soit l'agent, ne fait aucune différence au principe et par conséquent les cours anglaises n'ont aucune juridiction sur les répondants.

Le *Dyer and Calico Printer*, n° 197, du 20 déc. 1897, p. 177, à la suite de ce jugement, fait les remarques suivantes :

« L'effet de cette décision est que toute personne résidant à l'étranger peut librement délivrer des articles brevetés en Angleterre, par l'intermédiaire de la poste. Et l'on peut reprocher à notre contrée que cette injustice manifeste soit légale. »

Dans le numéro 198, du 20 janvier 1898, p. 1, le même journal publie une lettre d'un des principaux fabricants de couleurs du Continent, d'après laquelle les remarques précédentes ne sont pas justifiées. Après une discussion, pas très juste peut-être, l'écrivain conclut en disant que les acheteurs de couleurs, en contravention de brevets anglais, sont les véritables délinquants et qu'ils seront toujours sévèrement punis.

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

145

BREVETS ALLEMANDS

BREVETS ACCORDÉS

MATIÈRES COLORANTES (Cl. 22).

AZINES. — **Préparation d'une matière colorante azinique basique rouge** (*Act. gesel.*) (D. P. 95189, 8 oct. 96-6 nov. 97).

Le brevet a pour but la préparation d'un colorant rouge par fusion d'un mélange de benzènoazo-α_1-naphtylamine-β_1-monosulfo d'aniline et de chlorhydrate d'α-naphtylamine.

Ex. : On chauffe au bain-marie un mélange de 10 k. de benzènoazo-α_1-naphtylamine-β_1-monosulfo, 4 k. de chlorhydrate d'α-naphtylamine et 20 k. d'aniline. Vers 95° C. la réaction devient énergique, la température monte avec fort dégagement d'ac. sulfureux et la cuite se colore en bleu-rouge. On chauffe encore pendant une heure à 100° C., rend alcalin, distille l'aniline à la vapeur d'eau et dissout la base dans de l'alcool bouillant. Par addition de HCl et d'un peu de chlorure de zinc le colorant cristallise. Ce produit se dissout très bien en rouge dans

(1) Reports of Patent, Desig. and Trade mark cases, 1897, p. 919.

l'eau froide et teint le coton tanné, en rouge bleu solide à la lumière.

Préparation de matières colorantes genre safranines [*Man. Lyon.*] (D. P. 94238, 26 fév.-17 sept. 97).

Ce brevet a pour but la préparation de dérivés nouveaux de la safranine par condensation de safranines alcoylées avec des aldéhydes ou des cétones, puis oxydation.

Les modes de préparation de ces safranines sont les suivants :

a) Chauffer la diméthylsafranine asymétrique ou la diéthylsafranine avec de la glycérine et SO^4H^2 en présence de nitrobenzène.

b) Condenser la diméthyle ou diéthylsafranine avec la paraldéhyde, en présence d'un ac. minéral, puis oxyder le colorant, soit en solution alcaline au moyen de l'air, ou en solution acide au moyen d'un oxydant quelconque.

c) Par condensation des safranines dérivées de la *p*.-amino-diéthylaniline, de l'aniline et de l'*o*.-anisidine avec la paraldéhyde en présence de HCl, puis oxydation en solution alcaline, au moyen de l'air.

d) Condensation des safranines dérivées de la *p*.-aminodiéthyle ou diméthylaniline et 2 mol. d'aniline, avec l'acétone en présence de HCl, puis oxydation au moyen du bichromate.

Ex. I : On chauffe au cohobateur : 70 p. de diméthylsafranine, 20 p. de nitrobenzène, 60 p. de glycérine et 50 p. de SO^4H^2 conc. On dissout la cuite obtenue dans l'eau et précipite par le chlorure de zinc. Ce colorant teint en gris pur le coton tanné.

Ex. II : On mélange : 30 p. de diméthylsafranine, 100 p. de HCl conc., 75 p. de paraldéhyde. Au bout de peu de temps, la masse s'échauffe et on verse alors le produit dans l'eau. On oxyde au moyen du bichromate, ou persulfate, etc., en solution acide ou en solution alcaline au moyen de l'air.

THIAZINES. — **Mat. color. thiazines bleues** [*Meister*] (D. P. 95738, 15 janv.-14 déc. 97). Add. à D. P. 94502 du 30 juill. 96.

Ce procédé a pour but la préparation de colorants bleus par l'action de l'ac. *p*.-aminodiméthylanilinethiosulfonique sur l'ac. diimino-α-naphtolsulfonique.

Ex. On chauffe, à 130-140° C., un mélange de 10 k. d'aminodiméthylanilinethiosulfo, 6 k. de diimino-α-naphtolsulfo en présence de glycérine. Au bout de 3 h., on verse la cuite dans l'eau chaude, ajoute une solution de soude, chauffe à l'ébullition et précipite le colorant par le sel.

On peut remplacer, dans cet ex., l'ac. diméthylthiosulfo par l'ac. diéthylthiosulfo.

AZOÏQUES. — **Préparation de mat. color. disazoïques basiques dérivées de bases amino-ammoniacales** [*Meister*] (D. P., 95530, 19 mars-26 nov. 97).

Ces nouveaux colorants peuvent se préparer comme suit :

1. On diazote des colorants aminoazoïques, obtenus par action des diazos des bases amino-ammoniacales sur les amines primaires, et copule avec par ex. la résorcine, β-naphtol, la *m*.-phénylènediamine, etc.

2. En copulant des colorants monoazoïques avec des bases aminoammoniacales diazotées.

3. En copulant des azoïques renfermant déjà un groupe aminoammoniacal, avec des combinaisons diazoïques.

Ex. On introduit 31 k. du colorant monoazoïque dérivé du *m*.-aminophényltriméthylammonium et de la résorcine dans une solution du diazo de 36 k. de HCl phénotolusafranine en présence d'acétate de soude. Au bout d'un certain temps, on chauffe et précipite par le sel.

Ces colorants teignent, sur b. ac., le coton tanné ainsi que la laine et le coton.

Préparation d'une matière colorante azoïque bleue dérivée de l'aminonaphtol 1. 5 et du 1. 8 aminonaphtol-2. 6 disulfo [*Cassella*] (D. P. 95190, 22 oct. 96-4 nov. 97).

Ex. : On diazote 32 k. de **1. 8** aminonaphtol-**2. 6** disulfo, filtre le diazo et lave à l'eau salée; puis on délaye dans 500 l. d'eau. On ajoute une solution de 16 k. de **1. 5** aminonaphtol dans 15 k. de HCl et 300 l. d'eau et introduit ensuite une solution aqueuse de 30 k. d'acétate de soude.

Au bout de peu d'instants, la solution se colore en bleu foncé ; on neutralise alors avec 20 k. de soude et précipite par le sel.

Colorant bleu solide à la lumière.

Préparation de mat. col. disazoïques substantives mixtes dérivées du 1.8 aminonaphtol-4-sulfonique [*Act. gesel.*] (D. P. 95341, 31 déc. 92-10 nov. 97). Add. à D. P. 90962.

Ex. On copule le tétrazo de 24 k. 4 de dianisidine avec 23 k. 9 de **1. 8** aminonaphtolsulfo en solution alcaline. Le produit intermédiaire se forme immédiatement, peu de temps après, on ajoute une solution de 26 k. 2 de dioxynaphtalènemonosulfonate de soude S et remue fortement. On chauffe, précipite le colorant par l'eau salée, filtre et sèche. Ce produit teint le coton directement en bleu-vert très vif.

Préparation de colorants polyazoïques dérivés des aminonaphtolsulfoniques [*Cassella*] (D. P. 95415, 6 déc. 94-16 nov. 97).

Ce brevet a pour but de remplacer dans les colorants du brevet n° 86110 de la forme suivante :

$$p.\ \text{diamine} \left\langle \begin{array}{l} \gamma\text{-aminonaphtolmonosulfo} - \gamma\ \text{amino, etc.} \\ N = N - \end{array} \right.$$

une molécule d'ac. γ par 1 mol. d'un ac. disulfo, pour obtenir des colorants de la constitution :

$$p.\text{-diamine} \left\langle \begin{array}{l} \text{Ac. } \gamma - \text{ac. aminonaphtoldisulfo.} \\ N = N - \end{array} \right.$$

Les ac. disulfo employés sont les suivants :

Le **1. 8** aminonaphtol **3. 6** disulfo et le **2. 8** aminonaphtoldisulfo.

Les produits intermédiaires obtenus peuvent se copuler directement avec un phénol ou une amine et l'on a :

$$p.\ \text{diamine} \left\langle \begin{array}{l} \text{Ac. I} - \text{ac. II.} \\ R \end{array} \right.$$

ou bien, avant de copuler avec un phénol ou une amine, on rediazote le produit intermédiaire et l'on a alors :

$$p.\text{-diamine} \left\langle \begin{array}{l} \text{Ac. I} - \text{ac II} - R. \\ R \end{array} \right.$$

Ex. : On copule le tétrazo de 20 k. de diaminodi-

phénylamine en sol. alc. avec 24 k. d'ac. γ. On acidule, rediazote et copule en alc. avec 32 k. d'un ac. disulfo.

Ce produit intermédiaire peut se combiner enfin avec 11 k. de *m.*-phénylènediamine. Ce colorant teint le coton en bleu-noir.

Préparation de colorants azoïques basiques [*Bayer*] (D. P., 95546, 7 juill. 95-25 nov. 97).

Ce procédé a pour but la préparation de mat. color. azoïques basiques par action de la formaldéhyde sur des colorants azoïques ayant une OH libre dans un noyau aromatique, en présence d'une amine secondaire de la série grasse.

Ces colorants basiques teignent en nuances vives et solides le coton tanné.

Ex. A 19 k. 8 aniline-azo-phénol, dissous dans 200 lit. d'alcool, on ajoute 17 k. de pipéridine et enfin 7 lit. 5 de formaldéhyde 40 %. On chauffe une journée au b.-m., distille l'alcool et la pipéridine en excès et dissout le résidu dans HCl dilué. Le colorant précipité par le sel et séché teint en jaune le coton tanné.

Avec le *p.*-aminophénol-azo-β-naphtol + CH^2O + diméthylamine, on obtient, par le même procédé, un colorant teignant en écarlate le coton tanné.

Préparation de colorants azoïques au moyen du 2-éthylamino-5-naphtol-7-sulfo. [*Leonhardt*] (D. P., , 11 juill. 95-8 déc. 97).

Ce brevet a pour but la préparation de matières colorantes disazoïques teignant en violet le coton non mordancé par l'action de combinaisons diazoïques de la formule suivante :

$$R - n = n - R^1 - n = n -$$

(R^1 = reste de l'α-naphtylamine ; R = reste d'une amine)

sur l'éthyl-**2**-amino-**5**-naphtol-**7**-sulfo.

Ce dernier s'obtient en partant simplement de l'éthyl-β-naphtylamine ou mieux de l'éthyl-β-naphtylamine-sulfo, que l'on chauffe à 120°-130° C., avec SO^3H^2 à 20 % SO^3.

On obtient ainsi un **5-7** disulfo qui, fondu avec un alcali caustique, échange le groupe **5** sulfo contre OH.

Ex. On diazote le colorant obtenu par action de l'α-naphtylamine sur l'α-naphtylamine-disulfo **1.4.7** et copule, en milieu alcalin, avec 1 mol. d'éthylaminonaphtolsulfo. On chauffe et précipite le colorant par le sel.

Préparation de matières colorantes safranineazoïques [*Cassella*] (D. P. 95668, 17 mars-9 déc. 97).

Ce procédé a pour but la préparation de colorants basiques par combinaison de diazosafranines avec des amines aromatiques alcoylées, sans la présence d'acides.

Ex. On diazote 7 k. 4 de tolusafranine, ajoute 20 k. d'acétate de soude, puis on introduit immédiatement une solution de 3 k. de diéthylaniline dans 300 l. d'eau et 2 k. 3 de HCl. On remue pendant 24 h., puis chauffe à 90° C. et précipite le colorant par le sel. On peut, dans cet exemple, remplacer la safranine par ses homologues, par une safranine monoalcoylée ou une safranine dialcoylée substituée asymétrique. Ces matières colorantes solubles dans l'eau teignent en bleu-vert le coton tanné. Ce sont des colorants solides à la lumière et au savon et qui ont de l'intérêt en impression.

Prépar. de mat. color. substantives trisazoïques [*Cassella*] (D. P. 95757, 10 juill. 96-28 déc. 98).

Ce procédé a pour but la préparation de mat. color. polyazoïques du type général suivant :

$$\left.\begin{array}{l} R' - N = N - P - N = N - \\ R'' - N = N - \end{array}\right\} \text{aminonaphtoldisulfo H.}$$

(Voir D. P. 66351).

On remplace dans cette formule R'' : par des ac. aminobenzoïques, leurs amines ou de l'aminobenzaldéhyde.

R' : par α ou β-naphtol, phénol, *m.*-phénylènediamine, *m.*-toluylènediamine, résorcine, ac. naphthionique, *m.*-aminophénol, ac. aminonaphtolmonosulfo γ et disulfo H.

P : par benzidine, tolidine, dianisidine.

Ex. I. On diazote 6 k. 1 de *p.*-aminobenzaldéhyde et ajoute ensuite une solution neutre de 16 k. de **1.8** aminonaphtol-**2.6** disulfo. Au bout de quelques heures, on ajoute 20 k. de Solvay, le colorant monoazoïque se dissout en violet. On refroidit et introduit le tétrazo de 9 k. 2 de benzidine.

Le produit intermédiaire se forme immédiatement, on ajoute, pour terminer la couleur, une solution de 6 k. 2 de *m.*-toluylènediamine, et au bout de 12 h., on chauffe à 80° C. et précipite le colorant par le sel. Les matières colorantes de cette série sont surtout des noirs.

Prépar. de mat. color. disazoïques au moyen de la combinaison bisulfitique du nitroso-β-naphtol [*Dahl*] (D. P. 95758, 20 juill.-22 déc. 97).

Ce procédé a pour but la préparation de matières colorantes par combinaison du produit intermédiaire du tétrazo de benzidine, tolidine ou dianisidine et 1 mol. de la combinaison bisulfitique du nitroso-β-naphtol, renfermant encore un groupe diazo libre, avec les ac. **1-4** naphtylaminemonosulfo, **2-6**-naphtylaminemonosulfo, **1-2**-naphtolmonosulfo, aminonaphtolmonosulfo G.

Ex. On introduit le tétrazo de 19 k. 4 benzidine dans une solution froide de 27 k. de la combinaison bisulfitique du nitroso-β-naphtol et 26 k. d'acétate.

Au bout d'un certain temps, on introduit, dans le produit intermédiaire, une solution de 24 k. 6 de sel sodique de l'ac. **1-4** naphtolsulfo et 20 k. de Solvay. On précipite le colorant par le sel.

Ces matières colorantes teignent directement le coton. On augmente leur solidité en traitant par le sulfate de cuivre, etc. La laine se teint en présence de sel de Glauber et d'ac. acétique.

Prépar. d'un colorant aminoazoïque dérivé de l'ac. aminonaphtolsulfo G [*Meister*] (D. P. 95856, 15 janv. 96-5 janv. 98). Add. à D. P. 91283 du 6 déc. 92.

Par réduction des colorants monoazoïques obtenus par l'action des nitramines sur l'ac. aminonaphtol G, on obtient une série de colorants aminoazoïques intéressants.

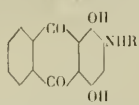
Le présent brevet a pour but la préparation de colorants analogues en remplaçant les nitramines par l'ac. *o.*-sulfonique de la *p.*-nitraniline.

Ces colorants teignent la laine en rouge-bleu.

ANTHRACÈNE. — **Préparation de leucoquini-**

zarine II *Bayer* (D. P. 95271, 29 déc. 96-5 nov. 97). Add. à D. P. 89027.

En faisant réagir 1 mol. de purpurine avec 1 mol. d'une base aromatique et réduisant le corps ainsi obtenu, on obtient, suivant Liebermann, une leucoquinizarine (hydrure). Afin de s'expliquer la réaction il faut admettre la formule suivante pour les mono-produits de substitution de la purpurine :



NHR = Reste d'une amine aromatique quelconque.

Ex. On chauffe, à 120°-130° C., un mélange de :

10 k. de purpurine, 180 k. d'aniline, 20 k. de sel d'aniline jusqu'à la formation de la purpurine-monoanilide. On ajoute, en agitant, 20 k. de zinc en poudre; la solution, de rouge qu'elle était, passe au jaune. On filtre et verse dans HCl dilué.

Préparation de mat. col. azotées vertes de la série de l'anthracène *Bayer* (D. P., 95547, 11 mars-96-27 nov. 97).

On obtient ces matières colorantes en oxydant les leuco-combinaisons obtenues par condensation des leucooxyanthraquinones avec les amines aromatiques primaires.

Cette oxydation peut se faire en milieu acide, neutre ou alcalin.

Ex. On dissout 10 k. de vert de leuco-quinizarine dans 100 k. d'acide sulfurique (D. P., 91152), puis on ajoute lentement, en remuant fortement, à une température de 25°-30° C., MnO^2 en poudre fine, jusqu'à ce que la coloration passe du vert au violet. On verse dans l'eau, lave et filtre.

Prépar. du vert de quinizarine sulfoné *Bayer* (D. P., 95625, 21 janv. 97-8 déc. 97). Add. à D. P., 86150 du 14 oct. 94.

Ce brevet a pour but la prépar. d'un colorant azoté de la série de l'anthracène.

On transforme la quinizarine sulfonique en dérivé leuco par réduction, puis on condense la leuco-quinizarine sulf. avec la *p.*-toluidine pour donner naissance à un leuco-colorant et enfin on oxyde le produit obtenu.

Ex. On fait fondre 100 k. de *p.*-toluidine, puis on introduit 10 k. $ZnCl^2$, 10 k. d'ac. borique et 10 k. de sulfo-quinizarine. On chauffe, 1 h., à 100-120° C., en agitant, puis on fait circuler un courant d'air dans la masse fondue. Lorsque l'oxydation est terminée, on verse dans HCl dilué. Le colorant précipite. C'est un vert pur.

DIVERS. — **Colorants jaunes et bruns dérivés de la benzoïne** *Badische* (D. P. 95739, 23 avril-14 déc. 97).

La benzoïne se condense avec les ac. oxycarboniques tels que l'ac. gallique ou l'ac. dioxybenzoïque symétrique pour donner naissance à des matières colorantes jaunes teignant la laine chromée.

Ex. On dissout 100 k. d'ac. gallique dans 1600 k. de SO^4H^2 66° B., puis on refroidit la solution à + 5°. On introduit lentement, en agitant bien, 126 k. de benzoïne et remue encore pendant 24 h. On verse la masse dans 8000 l. d'eau, filtre et lave le précipité. Avec l'ac. dioxybenzoïque symétrique, on obtient des nuances plus vertes.

PRODUITS CHIMIQUES (Cl. 12).

Préparation d'ac. oxamiques de la série de la benzidine *Bayer* (D. P., 95060, 17 nov. 96-6 nov. 97).

Ce brevet a pour but la préparation d'acides oxamiques renfermant encore un groupe NH^2.

Pour y arriver on chauffe les *p.*-diamines de la série du diphényle avec de l'ac. oxalique en présence d'un dissolvant indifférent.

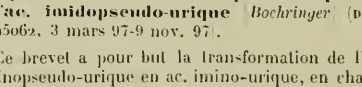
Ex. On fait bouillir un mélange de :

100 k. benzidine, 200 k. d'ac. oxalique et 1500 lit. d'eau. L'oxalate de benzidine formé en premier se transforme en ac. aminodiphényloxamique.

On considère la réaction comme terminée lorsqu'une tâte se dissout dans l'eau ammoniacale à une temp. de 70-80°. La réaction terminée, on laisse refroidir et lave le produit à l'eau. Le nouveau produit est à peu de chose près insol. dans l'eau froide ou chaude. Son sel d'ammoniaque est un peu sol. dans l'eau chaude, le sel de soude est insol. dans l'eau. Le dérivé diazoïque de cet acide est jaune et insol. dans l'eau.

Préparation d'ac. imino-urique au moyen de l'ac. imidopseudo-urique *Boehringer* (D. P. 95062, 3 mars 97-9 nov. 97).

Ce brevet a pour but la transformation de l'ac. iminopseudo-urique en ac. imino-urique, en chauffant le premier avec des ac. minéraux. La réaction a lieu très facilement lorsqu'on chauffe, en vase clos, à 120°, un mélange de 1 p. d'ac. imidopseudo-urique finement pulvérisé, 3 p. 5 HCl. On laisse refroidir, ouvre le vase et chauffe à nouveau à 100°, filtre et lave le précipité avec HCl dilué. Rendement 50 p. % de l'ac. employé. On décolore le produit par le charbon en le dissolvant dans l'eau bouillante avec de la soude caustique et précipite l'ac. imino-urique par HCl.

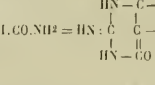


Cet acide se décompose au-dessus de 380°, est très peu sol. dans l'eau et HCl, de même que dans NH^3.

En le chauffant avec NO^3H, il y a oxydation très rapide.

Préparation d'anhydro-*p.*-aminobenzylalcool *Kalle et Cie* (D. P. 95184, 4 déc. 94-5 nov. 97).

Ce produit s'obtient par transformation de l'anhydroformaldéhyde-aniline ou *o.*-toluidine au moyen des ac. minéraux.



Il suffit de laisser reposer à froid un mélange d'anhydroformaldéhyde-aniline et de HCl conc. Au bout de peu de temps il se forme une masse gélatineuse ne renfermant plus ni aniline ni formaldéhyde. En chauffant le corps obtenu avec du sel d'aniline, on obtient le diaminodiphénylméthane.

Ex. On dissout 30 k. d'anhydroformaldéhydeaniline dans 150 k. de HCl conc. et laisse reposer le mélange jusqu'à épaississement de la masse. On dissout ensuite dans 500 l. d'eau, neutralise à la soude caustique, filtre la base précipitée et lave à l'eau.

Préparation d'ac. aminomaloniques et de leurs éthers [*Blanck*] (D. P. 95268, 25 août 96-9 nov. 97).

Le chlore de l'éther chloromalonique se laisse très facilement substituer par de l'aniline, toluidine, etc., suivant la réaction :

$$(arom.)R.NH^2 + CHCl(CO^2R)^2 = (arom.)R.NH.CH.CO^2R)^2 + HCl.$$

Pour préparer ces acides aminomaloniques, il suffit de faire réagir les amines aromatiques sur des dérivés chlorés ou bromés des acides maloniques.

Ex. *Ac. anilidomalonique.* On chauffe, au b.-m., un mélange de 1 mol. chloromalonique dissous dans peu d'eau et de 2 mol. d'aniline. On refroidit, ajoute un peu de HCl et laisse cristalliser. On filtre, lave et sèche. Cet acide fond à 115° C. et se dissout facilement dans l'alcool et l'eau.

On peut, dans l'ex. précédent, remplacer l'aniline par la *p.*-toluidine, la β-naphtylamine, la benzidine, etc.

Séparation du sulfochlorure d'*o*-toluène, d'un mélange d'*o* et *p.*-sulfochlorure de toluène [*Majert et Ebers*] (D. P. 95338, 14 oct. 96-11 nov. 97).

On distille, dans le vide, le mélange renfermant env. 70 % d'*o.*-sulfochlorure et 30 % de *p.* dérivé. Après avoir distillé environ 40 p. du total, on refroidit le résidu. On sépare les cristaux formés, environ 10 à 12 p., puis on continue à distiller. On répète cette opération plusieurs fois.

D'après ce procédé, les résultats obtenus sont meilleurs que d'après l'ancien procédé qui consistait à soumettre le mélange à une cristallisation dans un mélange réfrigérant.

Préparation de gaïacol [*Kalle*] (D. P. 95339, 16 déc. 96-11 nov. 97).

Ce procédé consiste à chauffer à 135° C. du diazoanisol par SO^4H^2 à 35 %, et une fois la transformation terminée, éviter l'action de la solution diazoïque sur le gaïacol formé.

Ex. On diazote 62 k. d'*o.*-anisidine avec 34 k. 5 de nitrite. On laisse couler la solution diazoïque dans un récipient renfermant un mélange de 300 l. d'eau, 550 k. de SO^4H^2 et 400 k. SO^4Na^2 et chauffe à 135-145°. On maintient cette temp. afin que le produit de décomposition du diazo distille, entraîné par la vapeur d'eau. La liqueur distillée précipitée par le sel est extraite à l'éther, qui évaporé et distillé donne du gaïacol fondant à 200° C.

TANNIN ET MATIÈRES TANNANTES. — **Prépar. de produits de condensation des ac. tanniques avec de l'hexaméthylènetétramine** [*Hock*] (D. P. 95186, 6 déc. 96-9 nov. 97).

On obtient ces produits de condensation qui sont solubles dans l'eau en mettant en contact les ac. tanniques avec l'hexaméthyltétramine, ou avec de l'aldéhyde formique et de l'ammoniaque.

Ex. On ajoute 19 k. 4 de tannin à un mélange refroidi de 4 k. 8 de formaldéhyde 37,4 %, 2 k. 8 de NH^3 24 % et 12 l. d'eau. Le lendemain, on sépare le produit formé des eaux mères, l'étend sur des plaques émaillées et sèche à la temp. ordin.

Pour rendre le produit dur et résistant, on le pulvérise et chauffe pendant 30 minutes à 100°.

Procédé permettant d'augmenter la richesse des extraits tanniques au moyen de l'électrolyse [*Cerych*] (D. P. 95187, 20 déc. 96-6 nov. 97). Voir B. F. 26289), *Revue*, t. I, p. 200.

Procédé de prépar. de la codéine [*Bayer*] (D. P. 95644, 13 avril 97-20 déc. 97). Add. à D. P. 92789 du 9 juillet 96.

On remplace le diazométhane libre par la nitrosométhyluréthane avec addition de bases : potasse, soude, ammoniaque, pyridine, et fait réagir sur la morphine. Il se forme probablement du diazométhane qui réagit, *in statu nascendi*, sur la morphine.

Ex. On dissout 285 gr. de morphine, 132 gr. de nitrosométhyluréthane dans 1000 gr. d'alcool méthylique. On laisse couler lentement dans cette solution, en agitant bien, une solution de 50 gr. de potasse caustique dans 800 gr. d'alcool méthylique. Après addition de la potasse, on distille l'excès d'alcool et extrait le résidu par le benzène. Par évaporation du benzène, on obtient la codéine à l'état cristallin.

Prépar. de *p.*-aminophénol [*Vidal*] (D. P. 95755, 12 mars 97-23 déc. 97). Voy. B. F. 26451, *R. G. M. C.*, I, p. 229.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS (Cl. 8).

A. — Procédés.

Procédé de blanchiment pour tissus végétaux par évaporation rapide de solutions alcalines sur le tissu [*Pieper*] (D. P. 94492, 18 juin 96-25 nov. 97).

On humecte le tissu avec une solution alcaline plus ou moins concentrée suivant les tissus, puis on passe la pièce sur des plaques métalliques chauffées. Par l'action de la chaleur des plaques, il y a évaporation rapide et par le fait concentration de l'alcali. On répète cette opération, suivant les cas, jusqu'à 18 fois, afin d'arriver à une complète saponification. Ce procédé a l'avantage de permettre l'emploi de solutions alcalines moins concentrées, puisque grâce à l'évaporation rapide, l'alcali se concentre sur le tissu et, d'autre part, par le fait de la répartition égale de l'alcali sur le tissu, la saponification est plus rapide. Après l'opération, on soumet comme d'ordinaire les pièces à un lavage.

Préparation, sur la fibre, d'un colorant azoïque noir au moyen du β-naphtol et de la diaminodiphénylamine [*Kinzlberger*] (D. P. 95205, 23 juin 96-13 nov. 97).

On imprime sur un tissu passé préalablement au β naphtol un mélange de :

29,7 p. de sulfate de diaminodiphénylamine,
120 p. de HCl 21° B.,
200 p. d'eau chaude.

Après dissolution, on refroidit avec :

400 p. de glace et diazote avec :
13,8 p. de nitrite.

On mélange le tout à :

800 p. d'épaississant (acét. d'amidon),
136 p. d'acétate de soude.

Après l'impression, on cuivre en passant le tissu dans une solution chaude de sulfate de cuivre.

On obtient de cette façon des nuances très foncées et, grace au passage en sulfate de cuivre, des nuances très résistantes à la lumière.

B. — Machines.

Machine à gaufrer (*Kleinewefer*) (D. P. 93959, 27 fév. 97).

C'est une machine à plusieurs rouleaux supérieurs et inférieurs fixés entre deux disques mobiles permettant de changer facilement le rouleau à imprimer sans être obligé d'enlever le rouleau de la machine.

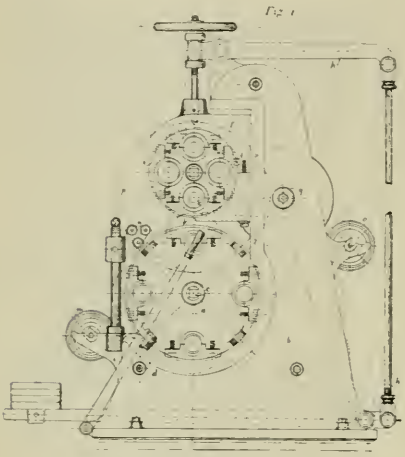


Fig. 11.

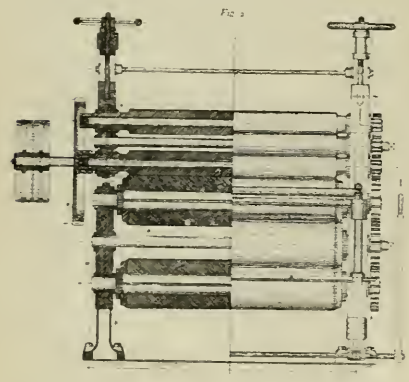


Fig. 12.

On gagne beaucoup de temps et les rouleaux sont moins abimés (Voir fig. 11 et 12).

Machine permettant de teindre le coton en filés par intervalles, avec différentes couleurs (*Leven*, D. P. 94518, 15 nov. 96-21 oct. 97).

L'appareil se compose d'une caisse plus ou moins longue à double fond et à compartiments (fig. 13).

Fig. 13.

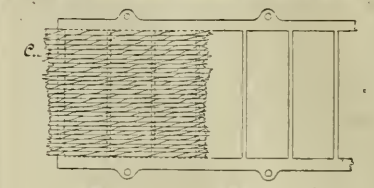


Fig. 14.

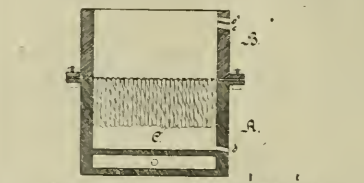


Fig. 15.

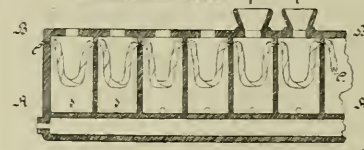


Fig. 16.

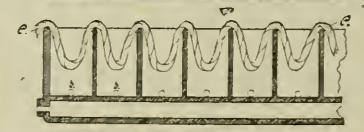


Fig. 17.

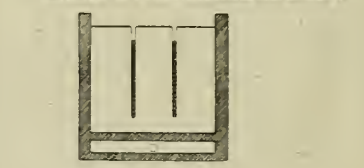


Fig. 18.

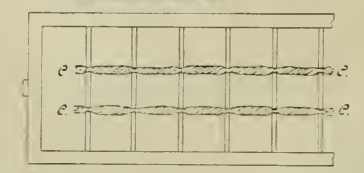


Fig. 19.

Fig. 20.

Les filés sont placés ainsi que le montre la figure. Sur la caisse inférieure A on place une caisse supérieure B qui doit joindre en tous points avec la caisse inférieure. Le coton lui-même sert de joint entre les deux caisses ainsi qu'entre les différents compartiments. Au moment de teindre, on introduit dans chaque compartiment une matière colorante différente, puis on chauffe à l'ébullition au moyen du double fond à vapeur. L'appareil est muni à sa partie supérieure de petites ouvertures pour laisser échapper la vapeur. La teinture a lieu comme d'ordinaire.

Les figures 13 à 20 montrent les diverses phases de l'opération.

Production de colorants azoïques noir-bleu sur la fibre [*Kinzelberger et C°*] (D. P. 96361, 28 mars 97-10 janv. 98).

On obtient des colorants azoïques noir-bleu directement sur la fibre végétale imprégnée de β-naphtol au moyen des composés diazoïques des aminochrysoïdines dérivant des *m.*-diaminobenzènes alcoylés. Pour la production de ces aminochrysoïdines, on se sert des *m.*-diamines alcoylées suivantes : monométhyl ou diméthyl *m.*-diaminobenzène, monoéthyl- ou diéthyl. *m.*-diaminobenzène, benzyl-ou éthylbenzyl-*m.*-diaminobenzène, méthyldiaminotoluène $CH^3.NH(CH^3).NH_2$ = **1.2.4** ou **1.4.2** diméthyldiaminotoluène **1.2.4** ou **1.4.2**, éthyl, diéthyl ou benzyldiaminotoluène **1.2.4** ou **1.4.2** benzyléthyldiaminotoluène $CH^3.NH(C^2H^5)NH.(CH^3.C^6H^5)$ **1.2.4**, phényldiaminotoluène **1.4.2**. Les dérivés diazoïques de ces aminochrysoïdines sont très stables à l'état d'oxalates. Exemple : On dissout à froid 6 parties 2, de monoétheltriaminoazotolubenzène dans 45 p. d'eau et 5,2 p. d'HCl concentré, puis on refroidit par addition de 75 p. de glace et on diazote avec 1 p. 78 de nitrite de soude. Après addition de 2 p. 4 d'acétate de soude et d'acide oxalique, on épaissit avec 110 p. d'épaississant d'amidon acidulé par l'acide acétique. L'impression se fait sur tissu imprégné de β-naphtol.

Ces produits sont livrés au commerce par la maison Kinzlberger et C° sous le nom de **noir à la glace.**

DEMANDES DE BREVETS EXPOSÉES

PRODUITS CHIMIQUES (Cl. 12).

A. 5328-23 juil. 97-6 janv. 98 [Dr J. Altschul]. *Prépar. d'éthers de gaïacol de la glycérine.*

A. 5335-27 juil. 97-10 janv. 98 [Dr Altschul]. *Prépar. du p.-acétaminophénylbenzyléther.*

B. 20537-23 mars 97-6 janv. 98 [Boehringer]. *Prépar. de théobromine.*

B. 21014-26 juin 97-6 janv. 98 [J. Barbier]. *Récipient pour gaz condensé.*

B. 21155-26 juil. 97-10 janv. 98 [Boehringer]. *Prépar. de mono et diox.ypurine et leurs dérivés alkylés de la trichloropurine.*

B. 21526-16 oct. 97-10 janv. 98 (*Add. à* A. 21155) [Boehringer]. *Prépar. de β-oxypurine (hypoxanthine) et de ses dérivés alkylés.*

C. 6436-9 mai 96-29 nov. 97 (*Add. à* D. P. 90069) [Schering]. *Prépar. d'acidyl. dérivés des cyclobases non symétriques stables de la série acétonealkamine.*

C. 6438-9 mai 97-10 janv. 98 (*Add. à* D. P. 90069) [Schering]. *Prépar. de dérivés acidyl de vinyldiacétonealkamine fusible à 138° C.*

C. 6458-10 nov. 96-25 nov. 97 [Cie Gle l'Alumine] *Procédé de prépar. de sels doubles de chlorure d'aluminium et chlorure de potasse.*

C. 6637-19 fév. 97-10 janv. 98 [Cie pour la fabrication des compteurs]. *Appareil pour mélanger des gaz avec des liquides.*

C. 7062-21 nov. 96-27 déc. 97 [Schering]. *Prépar. de dérivés d'hydroxylamine de la phorone.*

E. 5370-12 mai 97-6 janv. 98 [Erchweiler]. *Prépar. d'iminoanhydrides dérivés des iminoéthers correspondants.*

F. 8358-10 juin 95-20 déc. 97 (*Add. à* D. P. 92990) [Meister] *Prépar. de p.-aminoantipyrine.*

F. 9672-30 janv. 97-29 nov. 97 [Meister]. *Prépar. d'un diméthylaminophényldiméthylpyrazolone.*

F. 9645-1er fév. 97-13 déc. 97 [Bayer]. *Prépar. de produits d'addition par l'iodoforme et des bases sulfureuses quartenaires ou leurs sels.*

F. 10030-6 juil. 97-16 déc. 97 [Meister]. *Prépar. d'une méthylphénemorpholine.*

F. 10103-5 août 97-10 janv. 98 (*Add. à* D. P. 60855) [Bayer]. *Prépar. d'anthrarufine.*

G. 11256-20 fév. 97-9 déc. 97 [Goldschmidt]. *Prépar. d'un désinfectant inodore avec l'urée et la formaldéhyde.*

G. 11562-19 juin 97-10 janv. 98 [Sté chimique, Bale]. *Prépar. de nitroaphylaminonaphtolsulfoacides.*

G. 11612-8 juil. 97-2 déc. 97 [Dr C. Goldschmidt]. *Prépar. de méthényldi-p.-phénétidine et anisidine.*

G. 11854-16 oct. 97-6 janv. 98 [Dr C. Goldschmidt]. *Prépar. de l'ether diméthyléthylcarbinol de l'ac. opianique.*

H. 18131-21 déc. 96-6 déc. 97 [Hirzel]. *Expulsion de benzène brut d'huile de lavage.*

K. 12808-16 avril 95-10 janv. 98 [Kalle] (*Add. à* D. P. 95184) *Prépar. d'amino-benzylalcools monoalkylés.*

K. 14700-23 déc. 96-10 janv. 98 (*Add. à* D. P. 94132) [Dr Knoevenagel]. *Condensation d'aldéhydes avec des corps contenant le groupe méthylène entre des groupes négatifs.*

K. 14854-18 nov. 96-30 déc. 97 [Kassner]. *Régénération d'oxyde de plomb.*

K. 15055-29 mars 97-2 déc. 97 [Dr L. Knorr]. *Séparation de bases alcooliques sèches pures (hydramines) par distillation fractionnée de leurs solutions.*

K. 15075-5 avril 97-29 nov. 97 [Kalle]. (*Add. à* D. P. 95339). *Prépar. de guaéthol.*

L. 11113-23 fév. 97-29 nov. 97 [Lutze et Heimann]. *Appareil d'extraction.*

L. 11150-6 mars 97-16 déc. 97 [J. Longshaw]. *Appareil pour laver ou dissoudre les matières.*

L. 11174-19 mars 97-2 déc. 97 (*Add. à* D. P. 94410) [Levinstein]. *Prépar. de produits de substitution halogénés de la benzidine.*

M. 13685-23 avril 97-9 déc. 97 (*Add. à* A. 13886) [C. Masson]. *Prépar. de borax.*

S. 10285-17 avril 97-13 déc. 97 [Gilliard-Monnet]. *Prepar. d'acide o.-phtalaldéhydique.*

V. 3028-20 oct. 97-10 janv. 98 [Dr Vis]. *Procédé pour enlever aux produits de protéine simultanément la graisse et l'eau.*

MATIÈRES COLORANTES (Cl. 22).

A. 3744-20 janv. 94-25 nov. 97 (*Add. à* D. P. 82966) [Actiengesellschaft]. *Procédé de prépar. de mat. color. disazoïques de α_1-α_4-aminonaphtol-α_2-β-disulfonique.*

A. 5092-23 janv. 97-6 déc. 97 [Actiengesellschaft]. *Prépar. de colorants noirs disazoïques secondaires avec α-naphtylamine en position intermédiaire des p.-aminodiphénylaminesulfoniques.*

A. 5214-29 avril 97-16 déc. 97 [Actiengesellschaft]. *Prépar. de colorants de rosindon.*

A. 5220-3 mai 97-16 déc. 97 [Actiengesellschaft]. *Prépar. de colorants de rosinduline.*

A. 5317-15 juil. 97-16 déc. 97 (*Add. à* A. 5220) [Actiengesellschaft]. *Prépar. de colorants de rosinduline.*

A. 5318-15 juil. 97-16 déc. 97 (*Add. à* A. 5220) [Actiengesellschaft]. *Prépar. de colorants de rosinduline.*

A. 5360-12 août 97-16 déc. 97 (*Add. à* A. 5220) [Actiengesellschaft]. *Prépar. de colorants de rosinduline.*

B. 20344-19 févr. 97-2 déc. 97 [Badische] *Prépar. de colorants acides rouges de m.-aminophénols benzylés.*

C. 6592-25 janv. 97-20 déc. 97 (*Add. à* D. P. 95190) [Cassella]. *Prépar. de colorants azoïques de α_1-α_3-aminonaphtol, respect. de ses acides sulfonés et α_1-α_4-aminonaphtolsulfoacides diazotés.*

C. 6187-15 juin 97-6 janv. 98 [Sandoz]. *Prépar. de colorants trisazoïques des aminonaphtol sulfoniques.*

F. 8105-23 fevr. 95-10 janv. 98 [Bayer]. *Prépar. de colorants azoïques allant du rouge au violet.*

F. 9565-17 déc. 96-6 déc. 97 [Bayer]. *Prépar. d'acides disulfoniques de la série des verts malachites.*

F. 9824-6 avril 97-20 déc. 97 [Bayer]. *Prépar. de color. pour coton substantifs dérivés de combinaison thiazol.*

F. 9971-2 juin 97-20 déc. 97 [Add. à n. 9565 Bayer]. *Prépar. d'acides sulfonés de la série diphénylnaphtylméthane.*

F. 10008-26 juin 97-20 déc. 97 [Meister]. *Prépar. de colorants teignant sur mordant dérivés de dinitrodibromanthrachrysone.*

G. 11830-6 oct. 97-13 déc. 97 [Ruch]. *Prépar. de mat. color. du genre des indulines solubles.*

K. 15563-9 août 97-2 déc. 97 [A. Kreitmayr]. *Protection des peintures à l'huile sur toile contre les influences de l'atmosphère.*

S. 9620-14 juil. 97-16 déc. 97 [Poirrier]. *Prépar. de mat. color. polyazoïques substantives dérivées de colorants nitroazoïques.*

S. 10324-29 avril 97-2 déc. 97 [Sanderson]. *Prépar. de cérase.*

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS (Cl. 8).

B. 19365-14 juill. 96-29 nov. 97 [F.-A. Bernardt]. *Mercerisage de tissus avec pression rotative.*

B. 21250-17 août 97-6 janv. 98 [Badische]. *Procédé d'obtention d'articles rongés indigo.*

B. 21478-6 oct. 96-9 déc. 97 [Bundgens]. *Cuve de teinture avec espace pour mélanger le bain pratiqué dans l'espace pour la teinture.*

C. 6669-4 mars 97-3 déc. 97 [Henri Coutineau]. *Machines à couper les tissus en longueurs déterminées avec superposition simultanée des coupures.*

D. 8034-11 fév. 97-2 déc. 97 [Paul Dosne]. *Préparation de tissus de cotons partiellement imprimés, lainés.*

D. 8193-22 avril 97-20 déc. 97 [W. v. Dohn]. *Régulateurs d'air par pression pour pulvérisateurs de couleurs et autres.*

F. 9878-24 avril 97-13 déc. 97 [Meister]. *Innovation dans le mercerisage de fils de coton avec des lessives alcalines.*

F. 9981-5 juin 97-2 déc. 97 [Meister]. *Procédé pour l'obtention de teintes solides sur la fibre par l'action d'azo. nitriq en naissant sur des phénols et acides oxycarboniques, à la chaleur.*

F. 10140-28 août 97-27 déc. 97 [Meister]. *Obtention de couleurs azoïques solides sur la fibre par le naphtol et des colorants basiques et fixage par mordants métalliques et tannin, principalement mordants d'antimoine.*

G. 8138-18 avril 93-9 déc. 97 [Gessner]. *Machine à biner avec tambour disposition pour lainer simultanément et de côté et étendre le tissu.*

G. 11585-29 juin 97-10 janv. 98 [A. Gast]. *Machine à tendre les chaînes pour tissus avec déplacement diagonal.*

H. 18601-12 avr. 97-6 déc. 97 [Hazbold]. *Machines à tendre et sécher les tissus avec un second champ placé obliquement dans l'enchaînement permettant de tendre à volonté et de détendre la marchandise.*

I. 1477-6 oct. 97-16 déc. 97 [Illing]. *Mise en marche spontanée de machines à tendre les tissus.*

K. 14389-15 oct. 96-6 déc. 97 [Kolzig]. *Supports de fils pour la teinture en flottes.*

K. 14791-20 janv. 97-25 nov. 97 [C.-H. Knoop]. *Machine à tendre et à sécher avec transmission diagonale pour tissus.*

K. 15109-14 avril 97-30 déc. 97 [Dr B. Kosmann]. *Procédé de teinture au moyen des sels du groupe cérium.*

L. 10482-8 janv. 97-30 déc. 97 [A. Lippelt]. *Échantillon pour machines à imprimer les tapis.*

L. 11187-26 mars 97-20 déc. 97 [G. Linkmeyer]. *Supports pour appareils de teinture, etc.*

L. 11465-15 juil. 97-27 déc. 97 [Dr A. Liebmann]. *Procédé pour produire sur fibre végétale des couleurs Micado allant du jaune au brun avec l'acide p.-nitrotoluolsulfonique.*

P. 8330-5 avril 96-9 déc. 97 [C. Pieper]. *Bâti de rouleaux d'impression et charge pour calandres, etc.*

R. 10924-16 fev. 97-20 déc. 97 [A. Romer]. *Cadres conducteurs de chaînes pour machines à tendre et à sécher.*

SCH. 12073-26 janv. 97-29 nov. 97 [Fr. Scharmann]. *Régulateur pour la tension des fils pour machines à ensimer, à imprimer, à teindre avec disposition pour enrouler et dévider.*

SCH. 12714-29 mai 97-16 déc. 97 [Schroetter]. *Supports de cops en fil de métal pour appareils à teindre en flottes.*

W. 12475-4 janv. 97-29 nov. 97 [Walton]. *Cylindre coupeur pour machine servant à la fabrication de mosaïque de linoléum.*

W. 12757-12 avr. 97-29 nov. 97 [Wimpenny]. *Disposition pour le nettoyage des doubliers d'impression dans l'impression d'indienne et autres.*

BREVETS ANGLAIS

BREVETS ACCEPTÉS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Prépar. d'ac. nitroalphylpyruviques** [*Meister*] (E. P. 2556, 30 janv.-4 déc. 97).

On prépare les ac. nitroalphylpyruviques par l'action des nitrotoluènes sur les éthers oxaliques en présence d'alcolate (éthylate ou méthylate) de sodium. Ex. : 40 p. éthylate de Na dans 920 p. d'alcool absolu sont additionnées de 137 p. d'*o.*-nitrotoluène et de 146 p. d'ether oxalique; on refroidit pendant l'addition de ces derniers, puis abandonne à une température inférieure à 50° C. Pour isoler l'ac. *o.*-nitrophénylpyruvique $C^6H^4\begin{cases}NO^2\\CH^2.CO.CO^2H\end{cases}$, lames jaunâtres, cristallisant dans le benzène (p. f. 121° C. on additionne de HCl, distille l'alcool. Après avoir entraîné l'excès de nitrotoluène au moyen de vapeur d'eau, on épuise à l'éther (Voy. *B.* **30**. 1030 et D. P. 92794).

Prépar. et product. de dérivés du diphényléthane et du diphényléthylène [*Green, Wahl et Clayton C°*] (E. P. 5251, 27 févr.-24 déc. 97).

Par oxydation du *p.*-nitrotoluol *o.*-sulfo en solution alcaline, on obtient, suivant les conditions et la quantité d'agent oxydant : 1° l'ac. dinitrodiphényléthane disulfonique

$$NO^2.C^6H^3(SO^3H).CH^2 - CH^2.C^6H^3(SO^3H).NO^2$$

2° l'ac. dinitrodiphényléthylène disulfonique

$$NO^2.C^6H^3(SO^3H).CH = CH.C^6H^3(SO^3H).NO^2.$$

Par réduction, ces produits donnent les dérivés aminés correspondants.

Ex. I : On dissout 100 k. *p.*-nitrotoluène sulfonate de sodium dans 1000 litres d'eau chaude, ajoute 500 lit. d'une sol. de soude à 30 % NaOH et lentement 220 lit. d'hypochlorite de sodium (7 % de Cl actif) pendant que la température est maintenue à 40°-50° C.

Quand tout l'hypochlorite a disparu, on ajoute 2000 lit. d'eau et filtre le dinitrodiphényléthane disulfonate de sodium peu soluble. On purifie le produit par addition de HCl à la solution chaude du sel de sodium. L'ac. obtenu semble identique à l'ac. dinitrodibenzyldisulfo de Bender (*B.* **28**. 423).

Ex. II : 100 k. *p.*-nitrotoluène sulfonate de sodium dissous dans 2000 lit. d'eau et 200 lit. de soude caustique (30 %) sont oxydés avec 500 lit. d'hypochlorite de soude (7 % Cl) à 40° C. Par refroidissement (quand tout l'hypochlorite a disparu

des aiguilles plates, presque incolores, du dinitrodiphényléthylène se séparent. On purifie comme en I.

Ce composé n'est pas identique avec l'ac. dinitrostilbène disulfonique (?) décrit par Fischer et Hepp (*B.* **26**, 2234). (Voy. *R. M. C.*, I, p. 393, D. A. G. 11606, Voy. aussi *B.* **30**, 2618 et 3097.)

Procédé de prépar. d'un nouveau produit dit « lactoforme » dérivé de la caséine et autres substances albumineuses [*W. Krische et A. Spittéler, Allemagne*] (E. P. 24742, 26 oct.-11 déc. 97).

Le *lactoforme* possède une grande dureté combinée à une élasticité, il peut être immergé dans l'eau sans s'amollir ni gonfler. Il ressemble, dans ses propriétés, à la corne et peut se préparer transparent, opaque ou coloré. On peut l'employer aux mêmes usages que la corne, l'ivoire, l'ébène, l'ambre, comme substitut du jais et des pierres colorées.

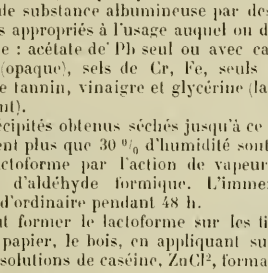
Pour l'obtenir, on précipite une solution de caséine ou de substance albumineuse par des sels ou des acides appropriés à l'usage auquel on destine le lactoforme : acétate de Pb seul ou avec carbonates solubles (opaque), sels de Cr, Fe, seuls ou additionnés de tannin, vinaigre et glycérine (lactoforme transparent).

Les précipités obtenus séchés jusqu'à ce qu'ils ne contiennent plus que 30 % d'humidité sont convertis en lactoforme par l'action de vapeurs ou de solutions d'aldéhyde formique. L'immersion se prolonge d'ordinaire pendant 48 h.

On peut former le lactoforme sur les fibres, les tissus, le papier, le bois, en appliquant successivement des solutions de caséine, $ZnCl^2$, formaldéhyde.

PRODUITS PHARMACEUTIQUES. — **Perfectionn. à la prépar. de l'hydroxycaféine par méthylation des ac. urique et 1 : 3 diméthylurique** [*Boehringer et Sohne*] (E. P. 2472, 29 janv.-4 déc. 97).

L'hydroxycaféine identifiée par E. Fischer avec l'ac. triméthylurique **1 : 2 : 3** (*Liebig' Ann.* vol. **215**, p. 268),



s'obtient par méthylation des solutions aqueuses alcalines d'ac. urique ou d'ac. **1 : 3** diméthylurique au moyen de CH^3I. On refroidit avec de la glace pendant 12 h., puis concentre la solution légèrement acidulée et sépare l'ac. urique qui cristallise d'abord. On recueille l'hydroxycaféine qui cristallise ensuite.

Perfectionn. à la prépar. de la dichloroxypurine [*Boehringer et Sohne*] (E. P. 3957, 13 fév.-11 déc. 97). Voy. B. F. 264496, *R. M. C.*, I, 229.

Procédé perfectionné pour la préparation d'ac. phénique sous une forme non hygroscopique [*Fr. Lutze, Berlin*] (E. P. 22136, 27 sept.-11 déc. 97).

Le phénol fondu peut dissoudre de l'ac. borique en proportions très variables. La masse solidifiée et séchée peut être facilement réduite en une poudre non hygroscopique.

A la place de l'ac. borique on peut employer des sels ou des acides déshydratés : borax, alun calciné, phosphates ou ac. arsénique.

Perfectionn. à la prépar. des ac. méthylènetanniques au moyen d'aldéhyde formique et de tannin [*E. H. C. Dörkopf*] (E. P. 6686, 13 mars-18 déc. 97).

D'après la méthode décrite dans E. P. 8169/96, on condense l'aldéhyde formique avec le tannin en présence d'agents condensants comme HCl concentré.

En opérant sous pression, on évite l'emploi d'agent condensant.

Ex. : 22 k. tannin (ou extraits végétaux qui en renferment) sont chauffés pendant 5 h., à 100° C. dans un bouilleur avec 1 k. de paraformaldéhyde (ou une quantité correspondante d'une solution à 40 % d'aldéhyde formique). Après refroidissement, on additionne d'eau, presse, lave et finalement sèche le produit formé.

L'ac. méthylènetannique s'emploie comme désinfectant et dans la préparation de mat. col.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Prépar. de mat. col. substantives disazoïques** [*Sandoz*] (E. P. 4703, 22 fév.-11 déc. 97).

En combinant deux mol. d'α-naphtol **3 : 6 : 8** trisulfonique avec les tétrazos des *p.*-diamines, on obtient, par suite de l'accumulation des groupes sulfo, des colorants sans affinité pour le coton non mordancé (D. P. 56058).

Il n'en est pas de même si, comme dans le présent brevet, on combine les tétrazos des *p.*-diamines (benzidine, tolidine, dianisidine, éthoxybenzidine, diphénétidine) avec une seule molécule de cet ac. α-naphtoltrisulfo, puis le composé intermédiaire formé avec une molécule de β-naphtol. Les couleurs obtenues ont une solidité et un éclat supérieurs à ceux des mat. col. où l'α-naphtoltrisulfo est remplacé par une molécule d'ac. naphtoldisulfonique.

Ex. : 24 k. 4 dianisidine dissous dans 300 lit. H^2O et 58 k. HCl (21° B.) sont diazotés à 0-5° avec 13 k. 8 $NaNO^2$. On ajoute alors lentement et en remuant 45 k. d'α-naphtol **3 : 6 : 8** trisulfonate de sodium dissous dans 800 lit. H^2O refroidie à 0°. On rend le mélange alcalin en ajoutant 35 k. Na^2CO^3 dans 250 lit. H^2O. Il se forme immédiatement une solution rouge bleuâtre du produit intermédiaire. On agite 3 à 5' et verse une solution froide de 14 k. 4 β-naphtol dans 4 k. NaOH et 100 lit. H^2O. La sol. devient bleu pur et après quelques heures d'abandon on précipite la couleur en chauffant en vase clos à 110° avec du sel. On filtre à chaud, presse et sèche. La mat. col. est facilement soluble dans l'eau, la solution d'un bleu pur ne change pas par la soude. Les solutions teignent directement le coton en présence de sel additionné de savon, de Na^2CO^3 ou Na^2HPO^4, en nuances bleues pures se rangeant entre celles des bleus diamines 2B et 3B.

La benzidine donne un violet pur, la tolidine un colorant violet bleu.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Colorants bleu vert de la série du triphénylméthane solides aux alcalis** [*Bayer*] (E. P. 3452, 9 fév.-4 déc. 97). Voy. *R. M. C.*, I, p. 198, B. F. 263999.

Mat. color. de la série des rhodamines (*Badische*) (E. P. 2655, 1er fév.-4 déc. 97). Voy. add. au B. F. 186697, *R. M. C.*, I, 199.

ANTHRACÈNE. — **Perfectionn. à la production de mat. col. bleues pour mordants** (*Badische*) (E. P. 1962, 25 janv.-4 déc. 97).

On peut réduire la dinitroanthraquinone 1,4' dissoute dans l'ac. fumant (40 % SO^3) au moyen d'un courant électrique (80 ampères par dcm²). L'anode plonge dans H^2SO^4 conc. et la température ne doit pas dépasser 100°. Quand toute la dinitroanthraquinone s'est dissoute, on verse dans l'eau et sale la couleur. On transforme ce colorant en un autre moins sol. en le chauffant avec dix fois son poids de H^2SO^4 conc. (95 %) en opérant comme dans E. P. 19589/91. (Voy. B. F., 265292 *Weizmann* et D. P. 94125 *B.*), *R. M. C.*, I, p. 261 et 322.)

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE. — **Production de nouvelles mat. col. disazo sur la fibre de coton** (*Badische*) E. P. 2874, 3 fév.-4 déc. 97. Voy. *R. M. C.*, I, p. 200, B. F. 263365.

La *Chemiker Zeitung* (1897, **21**, 742, D. P. 93304) trouve que ce procédé ne donne pas un bon noir. Il est intéressant d'ajouter que la combinaison de la diazoprimuline en solution avec l'α_1-α_2-naphtylènediamine donne une couleur *monoazoïque rouge* facilement soluble dans la soude (*Chem. Ztg.*, 1898, **22**, 12).

Teintures de mi-laines sur bains acides avec des mat. col. polyazoïques basiques (*Meister*) (E. P. 5119, 25 fév.-18 déc. 97). V. B. F. 264571, *R. M. C.*, I, p. 262.

Ce brevet semble se rapporter aux couleurs *Janus* apparues depuis peu sur le marché.

Perfectionn. à la production de mat. col. sur la fibre (*Bayer*) (E. P. 29827, 28 déc. 96-30 oct. 97). Voy. *R. M. C.*, I, p. 127, B. F. 258758.

Appareil pour teindre les filés (*W. J. et H. Moorhouse*) (E. P. 26816, 26 nov. 96-13 nov. 97).

Cet appareil consiste en un cadre (fig. 21 et 24) et une tige creuse et coupée B (fig. 23 et 24) contenant

Fig. 22.

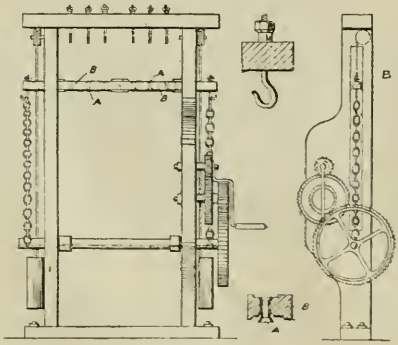


Fig. 21. Fig. 23. Fig. 24.

les bobines A en bois ou en métal. Les écheveaux

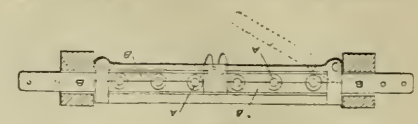


Fig. 25.

sont suspendus à des crochets (fig. 22) disposés à la partie supérieure du cadre (fig. 25).

IMPRESSION. — **Méthode perfectionnée pour l'emploi de l'indigo blanc dans l'impression** *J. Grossmann* (E. P. 13215, 28 mai-11 déc. 97).

Depuis longtemps on a essayé, sans succès il est vrai, d'imprimer l'indigo réduit de manière à produire le bleu par simple exposition. Il arrive que le mélange à imprimer s'oxyde trop rapidement malgré l'emploi d'appareils compliqués pour éviter l'accès de l'air ou pour conserver la couleur dans une atmosphère de gaz inerte. MM. Paul Schutzenberger et Félix de Lalande proposaient en 1871 (E. P. 2377) l'addition, au blanc d'indigo, de bicarbonate de soude, pour réduire l'alcalinité et d'hydrosulfite pour retarder l'oxydation. L'auteur de ce brevet s'est inspiré du même principe; il ajoute des agents réducteurs plus stables que l'hydrosulfite. Il obtient de bons résultats avec les poudres métalliques de Zn et de Al et du glucose ; la présence d'un excès de soude caustique est aussi nécessaire. On emploie par ex. : 32 k. gomme, 60 k. sel de soude caustique 70° Tw, 1 k. térébenthine. On ajoute 20 k. d'une pâte d'indigo blanc (10 % à 76 k. de l'épaississant précédent et 0 k. 500 ou plus de zinc en poussière.

On imprime les pièces comme d'ordinaire, puis sèche rapidement pour durcir l'épaississant et vaporise 1 à 3'. On expose finalement dans une chambre humide jusqu'à complet développement du bleu.

Perfectionn. à la production d'enlevages colorés sur indigo *W. Watson et E. Bentz* (E. P. 2620, 1 fév.-4 déc. 97).

Les tissus teints en bleu d'indigo, puis foulardés en β-naphtol, sont imprimés avec des diazos (*p.* et *m.*-nitraniline, *o.*-nitro-*p.*-phénétidine, α-naphtylamine) convenablement épaissis et additionnés d'un sel soluble de plomb. Après avoir séché, on passe dans une solution de chromate pour fixer du chromate de plomb, puis dans un bain acide pour libérer l'ac. chromique destiné à détruire l'indigo.

Pour plaquer les tissus de coton, on emploie 170 gr. de β-naphtol dissous dans 150 k. NaOH (70° Tw) 4 l. 5 H^2O et 150 k. savon d'huile de ricin ou d'huile pour rouge turc contenant 25 % ac. gras.

On sèche, puis imprime avec :

10 litres H^2O, 8 k. acétate de plomb, 1 k. amidon, additionné à froid d'une solution de nitrate de diazo-*p.*-nitrobenzène obtenue avec 750 gr. de *p.*-nitraniline. On sèche et passe dans une solution de chromate de Na ou K (25 gr. par litre) chauffée à 38° C. On rince et immerge dans une solution de 11. 2 H^2SO^4 (à 168° Tw), 1 k. ac. oxalique, dans 40 l. d'eau portée à 90°. On lave de nouveau et si l'on veut enlever l'oxalate et le sulfate de plomb on traite le tissu par HCl ou HF dilué et chaud. Voy. *J.*

of the Soc. of Dyers et Col., 1897; pour les décharges de rouge *p.*-nitraniline sur indigo, C. Kurz, p. 90, et R. J. Flintoff, p. 132.)

APPRÊT. — **Perfectionn. au traitement de la nitrocellulose destinée à recouvrir les tissus** [*Sutherland et Mc Laren*] (E. P. 28613, 14 déc. 96-30 oct. 97).

Comme nouveau dissolvant de la nitrocellulose et des produits analogues : parksine, ivoirine, xylonite, celluloïd, les auteurs proposent l'esprit-de-bois renfermant environ 78 % d'alcool méthylique. Ils indiquent la préparation et la composition moyenne de celui-ci. On dissout la nitrocellulose à froid dans 5 fois son poids du dissolvant, dans des vases fermés munis d'agitateurs. On ajoute, après dissolution, des huiles et des gommes pour donner de l'élasticité et à volonté des couleurs ou des pigments.

La figure 26 montre le schéma d'un appareil pour unir deux tissus avec la solution précédente.

Les figures 27 et 28 sont les élévations de côté et de la partie postérieure de l'appareil employé pour revêtir les tissus (ou papier, feutre, toile cirée, linoléum) de la solution au moyen d'air comprimé. Les tissus ou autres substances sont ensuite passés dans une chambre chauffée à 25-40° où le dissolvant s'évapore. On peut condenser les vapeurs en les faisant passer dans de l'huile de ricin, qui une fois saturée peut être employée telle ou redistillée.

Après séchage, on peut donner du relief à la surface des tissus au moyen de plaques ou de rouleaux gravés, que l'on applique de préférence à chaud (1).

Fig. 26. Fig. 27.

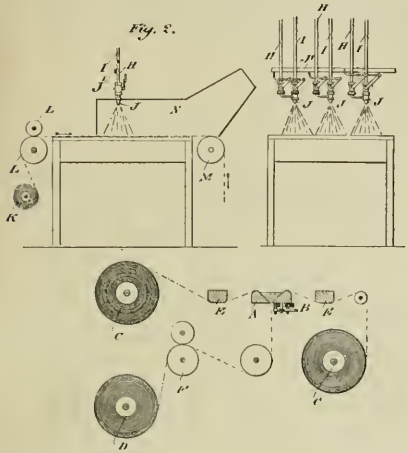


Fig. 28.

Perfectionn. à la préparation des rouleaux employés pour le calandrage des tissus textiles ou autres substances *Jackson et Hornby*] (E. P. 1268, 13 janv.-30 oct. 97).

(1) C'est par un procédé analogue que l'on obtient les *tissus pégamoïd*.

Ces rouleaux se préparent avec de la pâte de bois préparée au sulfite ou en feuilles que l'on découpe

Fig. 29.

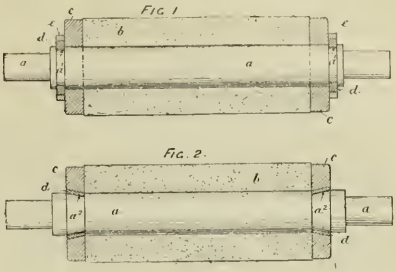


Fig. 30.

en disques. On les assemble sur un axe en acier ou en fer et les fixe par compression. On dispose ensuite les extrémités C.

BREVETS AMÉRICAINS

PRODUITS CHIMIQUES.

Prépar. de caséine ammoniaque [*W. Majert*] (A. P. 586584, 17 fév. 96-20 juil. 97).

Le sel ammoniacal de la caséine, facilement soluble dans l'eau, se prépare sous forme solide, par l'action de NH^3 gazeux sur la caséine sèche, finement pulvérisée.

Procédé de prépar. de l'ac. triméthylbenzylurique [*E. Fischer* p. *Boehringer et Söhne*] (A. P. 588412, 17 avril 96-17 août 97).

L'ac. triméthylbenzylurique (p. f. 171-173° C.) soluble dans les alcalis et dans l'alcool d'où il cristallise, se prépare par l'action du chlorure de benzyle en présence d'alcali sur l'ac. triméthylurique.

Prépar. de dérivés de la xanthine [*Fischer* p. *Boehringer*] (A. P. 588327, 16 juin 96-17 août 97).

Lorsqu'on chauffe en vase clos, pendant 10 h., l'ac. tétraméthylurique à 160-165° C. avec 5 fois son poids de $POCl^3$, on obtient un dérivé chloré de la xanthine : la chlorocaféine, qui, par réduction, donne de la caféine.

MATIÈRES COLORANTES.

Prépar. de naphtylènediamine, de ses ac. sulfoniques et mat. col. dérivées [*Rosenberg et Krecke* p. *Kalle*] (A. P. 587757, 29 juil. 96-10 août 97; 588180, 588181, 588182, 588183, 29 juil.-17 août 97). Voy. *R. M. C.*, D. P. 93595, I, 285; D. P. 94075, I, 321; E. P. 9103[illegible]; B. F. 247626.

Prépar. de mat. col. grises [*Cobenzl* p. *Meister*] (A. P. 588397, 6 mai-17 août 97). Voy. D. P. 94855 et B. F. 267250, *R. M. C.*, I, 392 et 261.

Préparation de mat. col. rouges dites rhodazines [*Ville*] (A. P. 589766, 10 fév.-5 sept. 97 et 591309, 10 fév.-5 oct. 97). Voy. *R. M. C.*, I, 95, 198; E. P. 76039 et B. F. 258144.

Couleurs disazoïques noires pour laine [*Bulow* p. *Badische*] (A. P. 590088, 24 mai-16 sept. 97).

Ces mat. col. se préparent par la combinaison de l'ac. périoxynaphtylaminesulfonique $NH^2:OH.SO^3H$. **1.8.4** à deux molécules d'un diazo de : aniline, *o.*-et *p.*-toluidine, *m.*-et *p.*-xylidine, *p.*-anisidine, acétyl-*p.*-phénylènediamine, ac. sulfanilique (noir-bleu intense) (B. F. 213232; D. P. 91855; E. P. 7713[91]).

Procédés.

Procédé de teinture en noir (*E. von Portheim*) (A. P. 586865, 25 mai 96-20 juil. 97).

Les substances fibreuses, filées ou tissées, plaquées en β-naphtol et composé d'ac. gras, sont immergées dans une solution de diazochrysoïdine additionnée de pâte d'amidon, d'acétate de soude ou encore d'ac. acétique ou oxalique (B. F. 256241[96], E. P. 9912[96]).

Procédé pour développer les colorants azoïques sur la fibre (*Weinberg* p. *Cassella*) (A. P. 588203, 27 avril-17 août 97). Voy. *R. M. C.*, I, 263 et 405; B. F. 264364 et 267406.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

MINÉRAUX. — **Procédé de fabrication industrielle du borax** (*Tilliere et Masson*) (B. F. 269302, 3 août 97). Voir D. P. 95642, 15 nov. 97.

Ozoniseur industriel (*Andreoli*) (B. F. 268865, 19 juill. 97).

ORGANIQUES. — **Fabrication de l'isoeugénol et de ses dérivés** (*Boehringer*) (B. F. 267357, 28 mai-28 sept. 97). Voir E. P. 14611[97], *R. M. C.*, t. I, p. 288.

Traitement du celluloïd et autres matières analogues par une solution de sulfhydrate d'ammoniaque ou autres composés sulfurés pour rendre les objets fabriqués avec cette matière moins, peu ou point inflammables (*de Baudry d'Asson*) (B. F. 268502, 6 juil. 97).

Prépar. d'aldéhydes aromatiques (*Bayer*) (B. F. 268168, 24 juin-26 oct. 97).

On fait agir, sur les hydrocarbures aromatiques, en présence de $AlCl^3$ un mélange de gaz HCl et de CO. Ex. On fait passer dans un mélange de 10 k. toluène, 10 k. $AlCl^3$ et 1 k. chlorure de cuivre chauffé à 60-70° C. un courant de HCl sec et de CO sec. La couleur verte du mélange passe au rouge violet. Après 6 h., on ajoute à nouveau 5 k. $AlCl^3$ et 1/2 k. CH^2Cl^2 et continue encore pendant 6 h. On verse sur la glace, enlève l'aldéhyde et l'excès de toluène par la vapeur d'eau, et sépare par le bisulfite l'aldéhyde *p.*-méthylbenzoïque formée.

Obtention des sels d'ammonium de la caséine par l'action du carbonate d'ammonium, ou mélange de ses sels sur la caséine (*Wülfing*) (B. F. 267841, 14 juin-16 oct. 97).

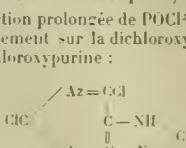
PHARMACEUTIQUES. — **Fabrication de la théobromine** (*Boehringer*) (B. F. 267358, 28 mai-28 sept. 97). Voir E. P. 14610[97], *R. M. C.*, p. 288.

Prépar. d'ac. uriques alcoylés (*Boehringer*) (B. F. 267925, 16 juin-20 oct. 97).

Modification à la méthode de Fischer (B. F. 256665, *Revue*, I. I. p. 260) consistant à alcoyler, à basse température, en présence d'un excès d'alcali tel que les groupes imines soient saturés depuis le début de l'opération jusqu'à la fin. Application de ce procédé à la préparation du **1. 2. 3.** triméthylurique (hydroxycaféine) en traitant l'ac. urique par 3 mol. d'un éther méthylique, en présence d'au moins 4 mol. d'alcali caustique, ou en traitant le **1. 3.** diméthylurique par 1 mol. d'un éther méthylique et 2 mol. d'alcali.

Fabrication de la trichloropurine (*Boehringer*) (B. F. 267356, 28 mai-28 sept. 97).

Par une action prolongée de $POCl^3$ sur l'ac. urique ou plus facilement sur la dichloroxypurine on obtient la trichloroxypurine :



Procédé de séparation d'ac. *o.*-anhydro sulfamine benzoïque et d'ac. *p.*-sulfamine benzoïque (*R. Barge*) (B. F. 268351, 28 juin-28 oct. 97. V. E. P. 15009[95]. *Revue*, I, 289.

Cette séparation est basée sur la différence de solubilité des sels de cuivre. 10 k. d'un mélange sec, *p.*-anhydro sulfamine benzoate de Na renfermant 62 à 65 % d'*ortho* et 38 à 35 % de *para* mélange résultant d'une fabrication courante sont dissous à 60° C. dans 100 l. d'eau et on ajoute une solution chaude de 2 k. 8 sulfate de cuivre dans 20 l. d'eau. Le sel de cuivre précipité est filtré à 50-55° C. et lavé, il pèse à l'état sec 2 k. 3 et constitue le dérivé *para* exempt d'*ortho*. La solution refroidie laisse cristalliser 2 k. 5 d'un mélange d'*ortho* et de *para*; on sépare par filtration, et précipite par HCl la solution; on retire ainsi 3 k. 5 d'*ortho* pur. La fraction moyenne est traitée par un excès de soude et le mélange des deux sels sodiques rentre en fabrication. On peut aussi précipiter tout à la fois les deux dérivés et reprendre le mélange des deux sels de cuivre par une solution chaude de carbonate ou d'hydrate de sodium en quantité correspondant à l'ac. benzoïque sulfimide existant.

Avant de précipiter par un sel de cuivre, il est bon d'ajouter de la soude à la solution du mélange des sels neutres (0 k. 2 pour 10 k. mélange sec) afin de saturer l'ac. minéral qui se dégage dans la réaction.

MATIÈRES COLORANTES.

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX. — **Perfectionn. dans la fabrication des mat. col.** (*Otto*) (B. F. 267881, 15 juin-20 oct. 97).

Emploi de l'ozone pour l'oxydation des leucobases. Ce brevet ne renferme aucune description d'appareil ni aucun rendement.

AZOÏQUES. — **Prépar. de sels diazoïques solides et stables** (*Man. Lyon.*) (B. F. 268262, 15 juin-20 oct. 97).

On diazote les bases en solution sulfurique concentrée avec l'ac. nitreux gazeux, puis on ajoute un sulfate neutre, de soude p. ex.; il se forme un mélange solide de diazosulfate et de bisulfate, soluble complètement dans l'eau et insensible au choc et à la chaleur.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Prépar. de mat. col. vertes et vert bleu solides aux alcalis et dérivées du triphénylméthane** [*Poirrier*] (B. F. 268172, 24 juin-26 oct. 97).

On chauffe 2 h. à l'ébullition, en présence de CO^2, 15 k. *m.*-nitrobenzaldéhyde, 100 k. sulfite de soude cristallisé, et 3-400 k. d'eau. Il y a réduction et sulfonation. L'aminosulfobenzaldéhyde, sans être isolée, est chauffée à l'ébullition à reflux, pendant 15-20 h. avec 25 k. SO^4H^2 53° B. et 20-30 k. diméthylaniline; on sature par CO^4Na^2, et enlève l'excès de diméthylaniline par la vapeur d'eau; on précipite la leucobase par le sel marin et oxyde par PbO^2 en milieu chlorhydrique, sulfurique ou acétique. Le plomb est enlevé par SO^4Na^2 et la liqueur évaporée.

La couleur teint en vert bleu la laine sur b. ac.; la nuance résiste aux alcalis, par suite de la présence du groupe sulfo en *ortho* du carbone central. Si on fait agir le sulfite sur la leucobase dérivée de la *m.*-nitrobenzaldéhyde ou sur des leuco renfermant deux groupes électro-négatifs dont un NO^2 (Nietzki, *B.* 1896, 24481), les résultats sont bien inférieurs.

ACRIDINES. — **Prép. de diaminophénylacridines asymétriques et de leurs dérivés alcoylés** [*Badische*] (B. F. 267848, 14 juin-19 oct. 97).

Les acridines asymétriques, auxquelles appartient la phosphine, se retirent des sous-produits de la fuchsine; les acridines symétriques obtenues par synthèse n'ont pu remplacer la phosphine parce qu'elles sont moins solides à la lumière et égalisent moins bien.

On arrive à reproduire la phosphine en condensant la *p.*-aminobenzaldéhyde avec les alphyl-*m.*-toluylènediamine. Ex. 3 k. diméthyl-*p.*-aminobenzaldéhyde, 5 k. HCl phényl-*m.*-toluylène diamine intimement mélangés, sont chauffés à 140-150° C. jusqu'à ce qu'une tâte refroidie devienne cassante. La cuite est broyée et traitée à chaud, par 200 l. d'eau et 2 k. 5 HCl ($d = 1,06$).

Les produits résineux sont précipités avec un peu de NO^2K, on filtre, refroidit et ajoute NaCl. Le précipité orangé est pressé et séché à 30-40° C.; il se dissout dans l'eau d'où il cristallise en longues aiguilles orangées.

INDULINES. — **Product. d'une mat. col. rouge basique** [*Act. gesel.*] (B. F. 267451, 31 mai-2 oct. 97).

On chauffe, au b.-m., 8 k. benzène-azo-α naphtylamine-β_1-monosulfo, 12 k. HCl α_1-naphtylamine et 20 k. aniline. La réaction commence à 95° C.; il se dégage SO^2 et la masse devient rouge bleu; on chauffe encore 1 h., on enlève l'aniline, et le résidu, repris par l'alcool bouillant chlorhydrique et $ZnCl^2$, cristallise en feuillets bruns à éclat métallique, facilement solubles dans l'eau en rouge bleu. La solution alcoolique a une fluorescence rouge jaune remarquable. Les nuances sur coton tanné sont solides à la lumière.

MATIÈRES ET EXTRAITS TANNANTS. — **Proc. de décoloration des extraits tannants à l'aide de matières oléagineuses** [*Soc. an. de matières et prod. chim.*] (B. F. 267991, 18 juin-21 oct. 97).

On chauffe à 60° C., au moins, les bois, jus de bois et extraits tannants additionnés d'eau avec des matières oléagineuses liquides ou solides (graines, huiles, résidus, p. ex. 3 à 10 % de tourteaux). La quantité de ces matières et la température varient suivant leur nature et la décoloration à obtenir.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE. — **Procédé de teinture en bleu par l'alizarine et les bleus diaminogène** [*Gevaert*] (B. F. 269304, 3 août 97).

Ex. : On passe en huile oxydée, expose à l'air 12 à 24 h., sèche, mouille à l'eau froide, tord et mordance avec 80 lit. d'eau et 120-200 gr. couperose ou 2-300 gr. alun de chrome. Après 1/2 h., on rince et teint en alizarine, 80 à 400 gr. dans 100 lit. d'eau, et bleu diaminogène 150-400 gr., sel marin 1 k. Porter à l'ébullition et y rester 1 h. 1/2. On diazote (120 lit. eau, 250 gr. nitrite, 500 gr. SO^4H^2), rince et développe en β-naphtol (90 gr. β-naphtol, 75 gr. NaOH 40° B., 100 lit. d'eau). On avive en bleu marine ou violet d'aniline (5 à 20 gr.).

Mordançage et teinture de la laine par l'emploi de l'ac. borosulfurique et de ses sels [*Eberle*] (B. F. 269322, 4 août 97).

Ex. I : On fait bouillir la laine, 2 h., avec 3 % bichromate de potasse, 2,5 % borosulfate de soude; teindre ensuite.

Ex. II : Faire bouillir 2 h. avec 8 % alun, 4 % borosulfate de soude technique, teindre ensuite.

Les teintures sont d'une grande pureté et très égales, d'où le nom d'*Egalisol* donné à l'ac. borosulfurique. Pour les teintures très fournies, il est bon d'ajouter un peu d'ac. lactique ou oxalique pour faciliter la formation de l'oxyde de chrome.

Chaudière de teinture dénommée « la Silencieuse » [*Barbe*] (B. F. 268827, 20 juillet 1897).

Cylindre sécheur pouvant être chauffé à la vapeur ou par un liquide chaud [*Jagenburg*] (B. F. 268998, 23 juillet 1897).

Production de teinture d'indigo sur fibres végétales [*Badische*] (B. F. 267627, 5 juin-9 oct. 97).

L'indigo pur tient moins bien au lavage que l'indigo cru du commerce; ceci tient de ce que ce dernier renferme de la « colle d'indigo » décrite par Berzélius, qui agit comme mordant.

Pour remplacer ce corps, on peut prendre l'albumine, la caséine, le gluten, la gélatine, les colles (os, peau, poisson, soie), ou encore le savon, la british-gum, l'amidon, l'huile pour rouge turc. Ex. : A une cuve renfermant 1 k. indigotine dans 1400 lit. d'eau, on ajoute soit 7 lit. 500 caséine à 4 %, ou 500 gr. savon de Marseille. On peut aussi préparer le tissu en le passant en colle d'os à 1/2 %, en huile pour rouge à 1 %, et teindre ensuite, etc.

IMPRESSION. — **Appareil à savonner ou à laver les pièces de tissus imprimées** [*Remy*] (B. F. 269012, 24 juill. 97).

Pour faciliter l'enlevage des épaississants qui, aujourd'hui, sont difficilement solubles dans l'eau, on fait passer les tissus entre deux rangées de rouleaux, dont l'une bat sur l'autre et produit des chocs successifs et nombreux qui désagrègent et brisent les molécules d'épaississants qui sont ensuite entraînées par l'eau, mise en mouvement à l'aide de palettes.

APPRÊTS. — **Perfectionn. au procédé d'imperméabilisation de la soie et d'autres substances fibreuses** [*W. C. Kipling et E. Arnold*].

Addition aux sels d'alumine de tannin.

Ex. : On mélange 100 gr. sulfate d'alumine, 135 gr. acétate de plomb et 8 gr. tannin dans 8 lit. d'eau distillée. Pour les filés de soie, on prend 170 gr. d'alun, 135 gr. acétate de plomb, 8 gr. tannin et 5 lit. d'eau.

La présence du tannin donnerait de la douceur et fixerait mieux les couleurs, surtout pour les nuances délicates.

MERCERISAGE. — **Proc. permettant de donner aux fibres végétales soit en tissus, soit en écheveaux ou sous toutes autres formes, l'aspect brillant de la soie par vaporisation** (*Sté Vanoutryve et Cie*).

Le tissu mouillé et essoré est passé en soude à 30° B. et enroulé sur une colonne creuse percée de trous, et vaporisé en autoclave, à 1-4 atm. Après vaporisage le tissu a le brillant de la soie. Plus la température est élevée, plus le brillant est marqué. On déroule et lave, avec ou sans acide, le tissu, sans être tendu.

Système de machines applicable au mercerisage de fils [*E. Prévost*] (B. F. 268742, 13 juill. 97).

Les fils se déroulant des bobines d'un ourdinoir ou d'un autre dispositif de dévidage, passent par un peigne qui maintient les intervalles; ils passent ensuite alternativement entre des cylindres compresseurs et propulseurs et dans des bains alcalins où ils sont guidés par des rouleaux de renvoi. Après les bains mercerisants, les fils sont lavés à l'eau froide, à l'eau chaude acidulée, puis de nouveau à l'eau chaude et à l'eau froide.

Les cylindres propulseurs sont commandés d'une façon automatique; le glissement des fils à leur surface est évité par ex. par la disposition des cylindres compresseurs sur les cylindres propulseurs, etc.

L'action de ces cylindres combinée avec les poulies de renvoi s'oppose à toute contraction des fils.

Les fils, au sortir de la dernière paire de cylindres, peuvent encore passer sur un tambour de séchage. Le mercerisage se fait ainsi d'une manière continue.

Nouveau procédé de mercerisage [*Bonbon*] (B. F. 296138, 28 juill. 97) (E. P. 3218[97]).

Au lieu d'opérer le mercerisage en bain plein, on imprègne seulement les tissus de la solution alcaline, on exprime au besoin et laisse 12 h. en contact, en empêchant le rétrécissement. Pour cela, la pièce dégraissée et encore humide, est mise sur un rouleau, elle passe entre des cylindres propulseurs et vient s'enrouler sur un autre rouleau; entre les cylindres et ce rouleau se trouve un tube percé de trous par lequel arrive l'alcali, qui coule sur la pièce au moment où elle s'enroule; les deux faces se trouvent ainsi imprégnées. S'il est nécessaire, on la fait passer entre des rouleaux exprimeurs, on l'enroule à nouveau et on la laisse le temps voulu (12 h. et plus), pour que les fibres aient perdu l'élasticité donnée par le mercerisage; elles n'ont plus alors aucune tendance à se contracter, et le tissu peut être déroulé et lavé comme à l'ordinaire. Il est ensuite blanchi et teint comme d'habitude.

Voici le brevet auquel nous faisions allusion dans le numéro de décembre 1897. *R. M. C.*, I, 405.

Procédé de traitement des fibres en cellulose telles que le coton et le lin [*Lowe*] (B. F. 210246, 10 déc. 1890, abandonné).

Les revendications de ce brevet sont :

1° Le procédé de traitement des matières fibreuses en cellulose, qui consiste à les soumettre à l'action d'une forte solution d'un hydrate alcalin, de préférence de l'hydrate de soude, et à tendre les fibres ainsi alcalinisées pendant ou à la suite de ce traitement avant que ces fibres soient devenues rigides, et cela dans le but de prévenir ou de récupérer le rétrécissement de ces matières; le tout de la façon et dans le but qui ont été complètement expliqués ci-dessus.

2° La triple opération consistant à traiter les fibres en cellulose avec une forte solution d'hydrate de soude; à tendre les produits fabriqués avec ces fibres en cellulose, pendant qu'ils se trouvent dans un état de souplesse et avant qu'ils ne deviennent rigides, en vue d'en récupérer ou d'en prévenir le rétrécissement; et enfin, à séparer, à l'état d'hydrate de soude, la soude contenue dans la cellulose et à la régénérer des liquides qui ont servi au lavage, et a la renvoyer à nouveau dans le bain sodique pour la faire agir de nouveau sur de la cellulose, ainsi qu'il a été complètement décrit ci-dessus.

Il résulte de ce brevet, qui a été abandonné, que le mercerisage avec tension est du domaine public. Le mercerisage en lui-même n'est pas susceptible d'être breveté. Aussi la valeur des nombreux brevets concernant cette préparation du coton est des plus discutables. Seuls peuvent avoir une certaine valeur les brevets protégeant les machines ou appareils destinés à faciliter le mercerisage.

La Farber Zeitung *du 15 janvier 1898, p. 25, donne des extraits des brevets anglais de Lightfollen, Longhaw et Lowe, que nous avons déjà publiés, il y a plusieurs mois. Le journal allemand trouve que le premier brevet allemand de MM. Thomas et Prévost concorde, dans sa partie essentielle, avec le brevet de Lowe; il ajoute qu'il est surprenant que ce dernier n'ait pas reconnu la valeur de son procédé ou n'ait pas été à même de l'exploiter pratiquement.*

« Quoiqu'il en soit, conclut notre confrère, c'est à Thomas et Prévost, qui quelques années plus tard trouvèrent indépendamment de leurs précurseurs dans cette voie, le moyen de communiquer du brillant au coton, que revient le mérite d'avoir introduit cet important perfectionnement dans la pratique. »

C'est un mérite assurément, mais il aurait dû rester honorifique; il arrive chaque jour, que les premiers inventeurs comme Lowe ne touchent aucun gain de leurs inventions, que plus tard d'autres réinventent de très bonne foi d'ailleurs et vendent avec profit.

CORRESPONDANCE

Réponse à la question 4. — L'*aminonaphtol B D* et l'*azotol C*, de la maison Cassella et Manufacture lyonnaise, paraît répondre aux besoins indiqués.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

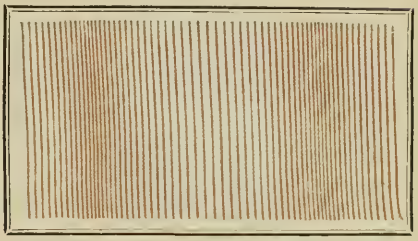
Corbeil. — Imprimerie Ed. Crété.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

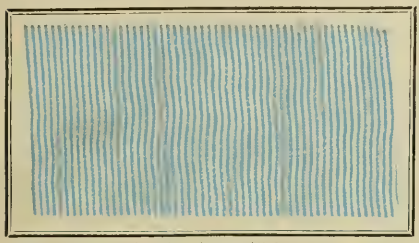
N° 14 Tome II. 1er février 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° II

N° 9. Impression de viscose (*Fabrication alsacienne*).

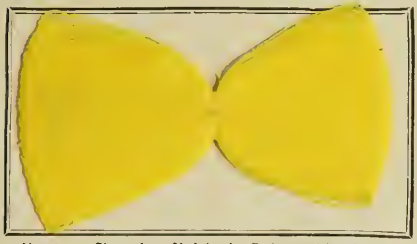


N° 10. — Impression de viscose (*Fabrication autrichienne*).

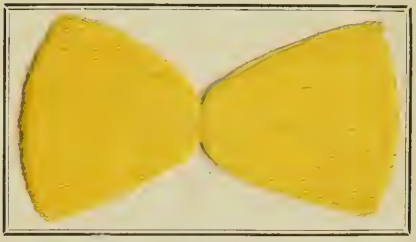


N° 11. — Impression de viscose (*Fabrication française*).

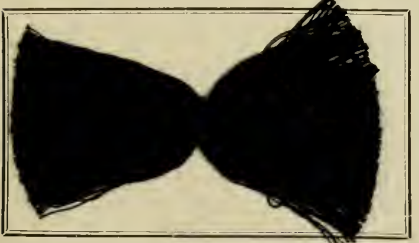
N° 12. — Bordeaux brillant S. (2. 5 °/o) (*Act. gesell*).



N° 13. — Citronine diphényle G. (1. 5 °/o) (*Geigy*).



N° 14. — Jaune diphényle solide (1. 5 °/o) (*Geigy*).



N° 15. — Noir zambèze B R. développé en β-naphtol et passé en sulfate de cuivre (2 °/o).

N° 16. — Noir zambèze B R. développé en toluylène diamine et passé en sulfate de cuivre (2 °/

(*Act. Gesell. et Picard.*)

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 15. — Tome II — 1er mars 1898

Partie technique de la Revue

Dans notre dernier numéro, nous avons annoncé que quelques chimistes s'occupant spécialement des industries du blanchiment, de la teinture et de l'impression, avaient bien voulu, en souvenir de leur ami regretté, Horace Kœchlin, nous assurer de leur appui et mettre à notre disposition leurs conseils éclairés et leur autorité en ces questions. Nous les en remercions bien sincèrement. Ce concours précieux nous permettra de continuer et de développer progressivement l'œuvre que nous avons fondée avec M. Horace Kœchlin.

Voici les noms de ces conseillers techniques :

MM.

Noelting (E.). . . *Directeur de l'École de Chimie de Mulhouse.*

Piequet (O.). . . *Chimiste de la maison Wallon, à Rouen.*

Prud'homme (M.) . *Chimiste-coloriste à Paris.*

Scheurer (Albert). *De la maison Scheurer-Lauth, à Thann.*

Stamm . . . . *Chimiste de la maison Gros-Roman, à Wesserling.*

Wehrlin. . . . *De la maison Weiss-Fries, à Mulhouse.*

Nous rappelons que tous les articles de la Revue *sont signés; leurs auteurs ont toute liberté d'exprimer leur opinion dont ils restent responsables. Mais nos colonnes seront toujours ouvertes aux communications que pourraient susciter les articles parus.* L. L.

HORACE KŒCHLIN

La presse politique (le *Temps*, le *Journal de Rouen*, l'*Express* de Mulhouse, etc.), la presse scientifique française (la *Nature*, l'*Industrie textile*, le *Moniteur scientifique*, etc.) et étrangère (*Chemiker Zeitung*, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, *Dyer calico Printer*, etc.), ont rendu hommage à la mémoire de notre regretté directeur.

Un grand nombre de nos abonnés nous ont exprimé, par lettre, la peine que leur a causée la mort du « plus grand chimiste-coloriste de notre époque ». Cette expression n'est pas de nous, nous la trouvons dans le remarquable article que la *Chemiker Zeitung* (1) a consacré à Horace Kœchlin, et que nous publions ci-dessous :

Horace Kœchlin, certainement le plus grand coloriste de notre époque, est mort le 16 janvier à Rouen, après une longue et pénible maladie. Il était le fils de Camille Kœchlin et petit-fils de Daniel Kœchlin, deux hommes auxquels l'impression sur tissu doit une série des plus importantes et intéressantes découvertes. Né en 1839, à Glasgow, où son père fut coloriste pendant longtemps, il vint, encore enfant, à Mulhouse, où il étudia la chimie à l'École de chimie, dirigée alors par Schützenberger.

Ses études scientifiques terminées, son père lui fit aborder la pratique et, sous son excellente direction, il devint bientôt lui-même un des maîtres dans cette branche.

Il occupa différentes situations à Rouen, Glasgow, Mulhouse, Wesserling, puis dirigea pendant de longues années l'établissement de Kœchlin-Baumgartner et Cie, à Loerrach, contribuant, pour une large part, à sa renommée universelle.

Il y a quelques années, il alla à Lyon, et, plus tard, à Rouen, jusqu'à ce que, accablé par le mal, il dût renoncer à la pratique active. Jusqu'au dernier moment, cependant, son activité ne l'abandonna pas, et, l'année dernière encore, il fondait avec Léon Lefèvre la *Revue générale des matières colorantes* qui s'est acquis rapidement une place prépondérante parmi les publications techniques.

Les travaux de Kœchlin ont tous été publiés dans

(1) Numéro du 26 janvier 1898, t. XXII, p. 55.

les Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, mais ces publications sont loin de refléter complètement ce qu'a été son labeur au point de vue scientifique et technique. Beaucoup de ses découvertes n'ont pas été, en effet, à proprement parler, publiées; elles n'ont été connues que par des publications personnelles faites à des amis et confrères. Il n'y a guère de chapitres dans le blanchiment, la teinture et l'impression qui n'aient été enrichis de ses intéressantes observations; il a été aussi, dans le domaine des matières colorantes, un producteur fécond. C'est ainsi que nous lui devons la découverte de la gallocyanine et, en commun avec Witt, celle des indophénols. Ce fut également grâce à ses observations que prirent corps les travaux de De la Harpe chez Durand, Huguenin et Cie, concernant les phénocyanines. L'originalité et un don d'observation extraordinaire caractérisent ses recherches qui serviront de modèle à la jeune génération.

Parmi ses travaux techniques, nous mentionnerons particulièrement l'introduction des mordants de chrome en teinture et en impression dont son père, Camille Kœchlin, a été le promoteur; le procédé simplifié du rouge turc, l'obtention directe des couleurs azoïques en teinture et en impression, les mordants métalliques doubles, le chlorage de la laine avant l'impression, etc.

En reconnaissance de ses services, il fut nommé chevalier de la Légion d'honneur après l'Exposition de 1889 : la Société industrielle de Mulhouse, celle de Rouen, lui accordèrent leurs plus hautes distinctions.

Il s'était acquis de nombreux amis, grâce à son amabilité personnelle, à l'obligeance qu'il mettait toujours à faire part de ses précieuses expériences à ses collègues et confrères et à tracer le chemin aux débutants. Pour ses collègues de Mulhouse et de Rouen, pour qui sa mort prématurée est une grande perte, son souvenir sera toujours gardé avec respect, et les noms de Daniel, Camille et Horace Kœchlin resteront inoubliables dans l'histoire des sciences appliquées.

A tous nos confrères, à tous ceux qui nous ont envoyé l'expression de leur sympathie, nous adressons, au nom de la famille Kœchlin et en notre nom, nos plus sincères remerciements. LA RÉDACTION.

158

L'INDIGO SYNTHÉTIQUE

Par M. Camille KURZ.

J'ai signalé sous ce même titre dans cette *Revue* (1) l'apparition de l'indigo artificiel, lancé par la Badische Anilin und Soda Fabrik à un prix permettant de faire concurrence à l'indigo naturel.

Le nouveau produit était, à ce moment-là, assez difficile à se procurer par grandes quantités, et je dus me contenter des quelques kilog. que j'avais à ma disposition pour juger, au laboratoire seulement, des qualités physiques et chimiques de cet indigo synthétique.

J'allais même jusqu'à dire, tant le produit se présentait bien au laboratoire, que l'indigo naturel trouverait en lui un concurrent sérieux qui, peut-être, prendrait sa place dans la teinture et l'impression, si ce n'est complètement, du moins pour une grande partie. C'était, je l'avoue, aller un peu vite en besogne que de dire que nous assisterions peut-être sous peu à un remplacement analogue à celui de la garance par l'alizarine artificielle.

Il faut se rappeler seulement que cette substitution, qui a coûté beaucoup de peine et d'essais, ne s'est pas faite en un jour, et il faut donner au nouveau produit le temps de montrer ses qualités, et aussi, peut-être, ses défauts.

Bien des choses ont déjà été dites et écrites sur ce sujet, tantôt pour et surtout contre, d'aucuns allant même jusqu'à affirmer que le nouveau produit de la Badische n'était qu'un indigo naturel raffiné.

Je ne voulais pas revenir sur ce sujet avant d'avoir obtenu des résultats plus probants, c'est-à-dire transporté mes essais du laboratoire à la fabrication et monté une grande cuve, aussitôt que je disposerais d'une quantité suffisante du nouvel indigo.

Comme le prix de revient joue dans la teinture en bleu un très grand rôle, surtout pour les tissus destinés à l'impression, je fis tout d'abord le prix de revient des différents modes de réduction.

Pour une quantité fixe de 7 k. d'indigo en poudre, ce qui représente à peu près, par jour, la consommation d'une grande cuve Welter, j'obtins les chiffres suivants :

Quantités données par la B. A. S. F.

	Francs.
94 k. 400 bisulfite 38° B. à 15 fr. les 100 k.	14,16
9 k. 400 poudre de zinc à 38 fr. les 100 k.	3,56
42 k. soude caustique 25° B. à 8 fr. les 100 k.	2,76
Total	20,48

On voit de suite que ces quantités sont très exagérées et on peut obtenir les mêmes résultats avec les quantités employées par Horace Kœchlin pour la cuve mixte et qui sont :

	Francs.
9 k. poudre de zinc à 38 fr. les 100 k	3,42
48 k. bisulfite 38° B. à 15 fr. les 100 k.	7,20
25 k. soude 38° B. à 12 fr. les 100 k	3,00
Total	13,62

Procédé à la chaux et au zinc.

	Francs.
7 k. poudre de zinc à 38 fr. les 100 k.	2,66
14 k. chaux vive à 2 fr. les 100 k.	0,28
Total	2,94

(1) *Rev. Mal. col.*, I. 1897, p. 217.

La simple comparaison des chiffres montre qu'il est absolument impossible à un fabricant économe de teindre en indigo en employant l'hydrosulfite comme réducteur ; car ce moyen représente, pour une grande cuve, et pour une marche de 250 jours par an, un surcroît de dépense de 4250 francs pour les quantités de la Badische et 2500 francs environ pour les quantités de Horace Kœchlin.

Je me suis alors décidé à monter une cuve, avec, comme réducteurs, la chaux et le zinc, et ce sont les résultats obtenus pendant trois mois de marche que je publie aujourd'hui.

Mes essais ont porté sur l'emploi de 350 k. d'indigo synthétique et la teinture, en indigo foncé, d'environ 160000 mètres de tissus.

J'ai monté la cuve de la façon suivante :

22 k. 500 indigo B. A. S. F. poudre,
21 k. poudre de zinc,
42 k. chaux vive.

et j'ai teint pendant quelques heures.

Je m'aperçus, dès les premières pièces teintes, que les résultats étaient, en somme, très médiocres.

La cuve était belle, claire, bien réduite ; les pièces se teignaient très bien, très foncées après un seul passage, mais de toutes ces belles qualités il ne restait pas trace une fois la marchandise lavée et séchée. Une trop grande quantité d'indigo partait au passage en acide et au lavage et la teinte trop claire, qui restait après séchage, lâchait beaucoup au frottement.

J'ai ajouté alors à la cuve, après quelques essais au laboratoire, 2 gr. par litre de gélatine dissoute dans une faible quantité d'eau, et j'ai continué à teindre.

De médiocres qu'ils étaient, les résultats sont devenus et sont encore excellents sous tous les rapports.

La cuve est restée très bien réduite pendant trois mois et elle fonctionne encore actuellement sans que j'aie eu besoin une seule fois d'ajouter du réducteur.

La teinte foncée s'obtient facilement par un seul passage et ne perd pas plus (je dirai même un peu moins) au passage en acide et au lavage que les pièces teintes en indigo naturel.

Pendant 3 mois, j'ai comparé journellement les pièces teintes dans cette cuve avec des pièces de même tissu teintes dans les autres cuves à l'indigo naturel raffiné, et le résultat de mes observations a été très uniformément le suivant :

Les pièces sont aussi foncées que celles teintes avec la même quantité d'indigo naturel raffiné.

La teinte obtenue est, sans discussion possible, beaucoup plus pure, plus belle, plus brillante, moins verdâtre, aussi rouge, que celle obtenue avec l'indigo naturel qui paraît grise et salie.

(Voir les échantillons n°s 19 et 20.)

Les pièces lâchent moins au frottement que les pièces teintes en indigo naturel.

Pour ce qui est de la résistance au lavage, au savon, à la lumière, elle reste, dans les deux cas, parfaitement égale, avec cette différence, toutefois, que l'indigo naturel exposé à la lumière devient encore plus terne, tandis que l'indigo synthétique conserve sa teinte vive, ne perdant qu'en intensité (1).

Une autre qualité de l'indigo artificiel, sur laquelle j'insisterai tout particulièrement, est qu'il donne, par rongeage, des blancs beaucoup plus purs que ceux que j'ai obtenus sur les mêmes tissus cuvés en indigo naturel.

Le dépôt dans la cuve montée avec l'indigo B. A. S. F. et travaillant depuis trois mois, est si faible que je pourrai encore très bien travailler cinq à six mois sans changer la cuve.

Quant au prix de revient, voici ce que j'ai obtenu et comment.

Une statistique très exacte est dressée le 1er de chaque mois pour la teinture en indigo, et me donne, d'un côté, l'indigo employé, de l'autre le nombre de mètres de tissus teints en indigo foncé pendant le mois. Les produits secondaires (chaux, zinc, acide, etc.), sont également compris dans le chiffre des dépenses.

Une simple division donne le prix de revient par mètre, et je dois dire que ce prix varie peu pendant le courant de l'année, si ce n'est naturellement pour les trois mois où nous teignons de la marchandise d'hiver, c'est-à-dire plus lourde et grattée.

Or j'ai obtenu, pour les trois mois pendant lesquels j'ai teint avec l'indigo synthétique, un prix de revient d'environ 2,5 à 3 % meilleur marché que le meilleur résultat mensuel de toute l'année écoulée. Si nous prenions la moyenne de l'année, la différence de prix serait bien plus grande encore.

Il y a donc tout lieu de croire que c'est une économie que de teindre en indigo artificiel.

En impression, le résultat a toujours été excellent, et bien qu'ayant imprimé environ 80000 mètres de tissu avec cet indigo, je n'ai jamais eu le moindre inconvénient.

Pour la défense de l'indigo naturel, on a dit que la fabrique badoise ne pourrait jamais fabriquer assez du nouveau produit pour pouvoir porter une atteinte sérieuse à la consommation de l'indigo naturel.

C'est là une erreur, car la Badische fait des marchés par milliers de kilog. à ceux qui le désirent ; de plus elle s'est entendue, pour la fabrication de ce nouveau produit, avec la maison Meister-Lucius, qui sera d'ici peu de temps également à même de livrer de grosses quantités d'indigo.

Analyse de l'indigo. — Il a été beaucoup question, ces derniers temps, d'améliorations dans les méthodes d'analyse de l'indigo. J'ai passé de nouveau toutes ces méthodes en revue depuis celle à l'aniline (2) jusqu'à celle proposée par

(1) Nous avons pu constater l'exactitude de ce fait sur les échantillons que M. Kurz nous a soumis ; nous répétons ces expériences en ce moment pour les présenter à nos lecteurs.

(2) *Rev. Mat. col.*, I, 1897, p. 155.

M. Brylinski à l'aide de l'acide acétique (1). Quoiqu'on obtienne d'assez bons résultats avec le phénol (2), la meilleure méthode, à mon avis, est encore d'opérer avec le naphtalène, en ayant soin d'ajouter des petits grenats dans le filtre où se fait le dosage. C'est du moins le procédé qui nous a toujours le mieux réussi, ainsi que la méthode au phénol avec grenats. L'indigo se dissout beaucoup plus rapidement et est moins attaqué.

L'aspect de l'indigo cristallisé qui résulte de l'analyse correspond aussi à ces résultats.

Les cristaux d'indigo obtenus avec l'aniline sont fins et noirs ; ils sont un peu meilleurs avec le phénol, et très beaux avec le naphtalène.

Smichow, janvier 1898.

157

UN VOYAGE DANS L'INDE

Par M. Antonio SANSONE.

Il y a quelques années, en compagnie du directeur commercial d'une fabrique de couleurs, avec laquelle j'ai toujours gardé d'excellentes relations amicales, j'ai fait un voyage dans l'Hindoustan, tout à la fois d'affaires et d'exploration.

Le voyage dura à peu près trois mois et se borna à la partie septentrionale de la Péninsule de Bombay à Calcutta en touchant Lahore, Delhi, Cownpore, etc.

Laissant de côté la question commerciale se référant aux affaires, je bornerai mes remarques aux observations et faits d'un intérêt général, touchant le peuple hindou si sympathique et si intéressant.

Dans les publications techniques en général, on se préoccupe plutôt des matières colorantes et de leurs applications dans l'industrie que des couleurs ou nuances de l'habillement qui sont plus ou moins en vogue ; on laisse cela aux journaux de modes. Dans cet article je ferai une exception à cette règle et je parlerai des couleurs et genres d'habillement en usage dans l'Inde anglaise, pensant que cela ne peut pas être sans intérêt pour les applications des matières colorantes elles-mêmes et pour les textiles en général.

Je commencerai par dire que mon voyage, sous le rapport de l'imagination, fut, pour ainsi dire, un désappointement. J'avais tant lu sur la vieille industrie hindoue de l'impression des indiennes, et je m'était tellement enthousiasmé à la vue des magnifiques textiles montrés à l'Exposition Coloniale et Indienne de Londres, il y a quelques années, que je croyais trouver dans l'Inde une industrie indigène florissante et avancée, qui m'eût intéressée au plus haut degré.

Mes espérances furent déçues ; je ne veux pas dire qu'on ne fasse dans l'Inde du travail exquis et raffiné dans bien des branches d'arts industriels, mais l'impression des indiennes, tout ou moins pour les articles fins, n'est plus qu'à l'état de vestiges.

Ce qui m'étonna principalement fut de constater que, comme habillement, on portait très peu ou presque pas de tissus imprimés. Il est vrai que l'étranger aux Indes ne voit dans la population féminine que les personnes des castes ou classes inférieures, car les dames hindoues des castes supérieures ne se montrent pas généralement dans les rues. On m'a dit aussi que l'habillement varie selon les saisons et les provinces.

Quant à la plupart des femmes, au moins celles qu'on voit en public, leur habillement se compose réellement d'un seul morceau d'étoffe de coton d'une largeur de 70 centimètres à 1 mètre et quart et de 7 à 8 mètres de longueur qu'on appelle *sarries*, s'enroulant autour des hanches et se plaçant ensuite sur la tête en forme de mante et constituant ainsi un ensemble simple mais très gracieux, se drapant très bien sur le corps et d'un effet agréable. Les jambes sont nues ; sur la poitrine, elles portent une espèce de figarette ou petite jaquette en tissu très léger qui tient les seins serrés, tandis que le ventre reste à découvert.

Je me souviens avoir vu à Calcutta des filles, qui travaillaient à la construction d'une maison, habillées de la sorte et portant des briques sur la tête : leurs jambes et leurs bras nus étaient ornés de cercles de laiton : elles me faisaient l'effet d'actrices des théâtres européens.

Il faut dire que Bombay et Calcutta sont des villes pour ainsi dire internationales et que la population y est, spécialement à Bombay, très mélangée. La majorité des habitants est hindoue ; il y a en outre 5 à 6000 Européens, bon nombre de Mahométans, une certaine quantité de *Parsees* ou Parses originaires de la Perse qui émigrèrent dans l'Inde au temps d'une persécution religieuse ; ils forment une classe à part. Ils se sont adonnés, pour la plupart, au commerce et à l'industrie, et c'est à eux qu'est dû presque toute l'industrie moderne de la filature et du tissage de Bombay. On les appelle les Juifs de l'Inde (1).

Les hommes s'habillent presque comme les Européens ; la plupart portent une espèce de pardessus ou redingote noire et un chapeau qui ressemble au cylindre européen mais sans rebords. Leurs femmes, par contre, ont conservé leur costume national, tout à fait oriental et très joli : elles portent une mante sur la tête, soit en soie, soit en autre étoffe, en général de couleurs voyantes qui, dans ce pays si plein de soleil, s'harmonisent très bien avec leur teint bronzé.

En Europe, et principalement dans les pays du Nord, nous sommes tellement habitués aux couleurs sombres que c'est un plaisir de voir dans l'Inde une telle abondance et diversité de couleurs dans les habillements. C'est un spectacle qui charme l'œil, principalement quand on voit la foule. Je n'oublierai jamais une scène qui m'a frappé au bord du Gange, à Benarès la ville sainte. Cette ville est bâtie sur une espèce d'élévation et descend vers le fleuve par de petites ruelles au milieu d'un grand nombre de tem-

(1) *Rev. Mat. col.*, II, 1898, p. 52.
(2) *Rev. Mat. col.*, II, 1898, p. 26.

(1) Les Parses suivent l'ancienne religion de Zoroastre et entretiennent le « feu sacré ». Ce sont eux qui ont la fameuse *silent tower*, ou tour du silence, à Bombay, où ils laissent dévorer leurs morts par des oiseaux de proie (vautours).

ples et quelques ruines de vieux temples. En bas sur la rivière même, sont un grand nombre de Brahmines ou prêtres hindous; chacun d'eux, sous une grande ombrelle, est visité par une foule d'hommes et de femmes qui vont là remplir leurs devoirs religieux.

Le Gange est la rivière sacrée; les hommes, et principalement les femmes vont s'y baigner en plein air; elles changent leur vêtement mouillé contre un autre sec avec une telle rapidité et une telle habileté qu'on ne s'aperçoit de rien.

Nous étions sur le fleuve dans une de ces grandes barques à terrasse et regardions la scène unique qui se déployait à nos yeux. Un amas de temples et de monuments, en forme d'amphithéâtre descendant vers le fleuve, une fourmilière d'êtres humains habillés de couleurs voyantes, le blanc contrastant avec le rouge, le bleu, le jaune, etc.

Femmes et hommes portent sur la tête ou dans leurs bras de petits ou de grands vases en cuivre luisants, remplis avec l'eau de la rivière sacrée.

Le soleil, illuminant cette scène et miroitant sur le cuivre, ajoutait d'étranges effets à cette orgie de couleurs. Spectacle splendide, inoubliable.

Pour le vêtement, le blanc semble être le plus porté dans toutes les grandes villes; je copie une note retrouvée sur mon carnet de voyage : à Calcutta j'ai observé une quantité d'hommes à la tournure distinguée et à l'air supérieur qui étaient habillés tout en calicot blanc ou mousseline très légère. Ils portaient des souliers ou savates aux pieds avec ou sans bas; un morceau d'étoffe de coton (*dhuti*) s'enroulait autour des hanches passant entre les jambes et, serré sur le devant du corps, formait pour ainsi dire une espèce de pantalon ou caleçon, montrant les jambes nues et pour la plupart bien faites. Ces hommes portaient aussi une espèce de jaquette et un châle en coton très léger, gracieusement jeté sur leurs épaules. Quelques-uns sur le *dhuti* portaient simplement, comme blouse, une chemise européenne par-dessus, et quelquefois aussi un gilet également à l'européenne complétait l'habillement.

La partie caractéristique de cet habillement est toujours ce « dhuti » ou caleçon en coton. Il faut aussi noter que, tant pour les hommes que pour les femmes, c'est le coton qui est le plus employé; le lin ne semble l'être que rarement.

Les morceaux d'étoffe appelés *sarrics* sont soit blancs, soit ornementés de dessins en couleurs obtenus par tissage et où dominent le rouge, le bleu et le blanc plus rarement, et en moindre quantité on y trouve le jaune.

Ces articles de coton, qu'on importe et qu'on produit sur place dans les grands établissements de tissage de Bombay, sont teints en couleurs solides, rouge d'alizarine, bleu indigo, jaune au chromate de plomb.

Les dessins sont peu compliqués et l'ensemble des couleurs est arrangé avec assez de goût en dessin simple mais joli.

L'importation des matières colorantes artificielles dans l'Inde est aujourd'hui très importante et, chose étonnante si l'on considère que le pays est très ensoleillé, c'est le *rouge Congo* qui est très largement employé pour les turbans, et quelquefois aussi on le rencontre sur les habillements d'hommes et de femmes dans l'intérieur du pays. Il est curieux d'observer, sur les turbans, les diverses dégradations de ce rouge, d'abord brillant, puis se décolorant de plus en plus; l'indigène ne semble guère se préoccuper de ce détail; s'il veut paraître élégant, il n'a qu'à faire retéindre son turban ou son habillement à très peu de frais.

On voit aussi, mais moins nombreux, de magnifiques turbans en toile de coton teinte en rouge d'alizarine (andrinople ou rouge turc); j'ai vu les plus beaux sur les bateaux à vapeur; ils étaient portés par les marins Laskars, pour passer la revue du dimanche par le capitaine du navire.

Les turbans bleus, qui doivent être teints avec l'indigo, servent à une partie de la troupe indigène; les turbans jaunes, plutôt petits et ressemblant assez à des chapeaux européens, sont portés par les « policemen » ou gardes de polices indigènes. On portait aussi à cette époque un peu de rose, du vert jaunâtre très clair, et çà et là des couleurs modes ou fantaisie.

C'est du côté de Calcutta que j'ai trouvé le noir, porté par des portefaix nègres qui n'ont pour tout costume qu'un morceau d'étoffe de coton autour des hanches, sur leurs épaules ou sur le bras; ils ont une espèce de cache-nez en coton léger teint en noir qui a l'apparence du campêche.

Le violet est la couleur du deuil et on le rencontre assez souvent.

Les vieilles couleurs d'origine végétale qu'on emploie encore dans l'Inde sont peu nombreuses. Elles ont été décrites il y a quelques années lors de l'Exposition Coloniale et Indienne de Londres, par le Dr Knecht, actuellement à Manchester, et il serait intéressant que la *Revue* fît appel à sa complaisance pour publier une traduction de son travail.

Les couleurs directes ont dû prendre un certain essor dans ces dernières années dans l'Inde. Dans le temps on n'employait que le *Congo* et tout au plus un peu de *benzoazurine*; la *chrysanine* n'était que peu employée, principalement à cause de l'eau calcaire qui précipite ce colorant et le rend inutilisable.

L'importation des matières colorantes artificielles est assez importante en général et on peut en juger par les chiffres suivants :

En 1894, l'Allemagne a envoyé dans l'Inde 7 450 quintaux métriques de couleur, et la Suisse en a importé pour 753 000 francs, ce qui représente la dix-septième partie de sa production totale de matières colorantes artificielles.

En 1896, par contre, il y a eu diminution, et l'exportation suisse, dans l'Inde, ne s'est élevée qu'au dix-neuvième de sa production totale.

Il y a une masse de petits teinturiers disséminés dans toutes les villes de l'Hindoustan; on rencontre très souvent leur boutique dans les bazars des grandes villes où elle se peut facilement reconnaître par les morceaux d'étoffe, aux couleurs voyantes, mis à sécher aux devantures des boutiques et aux ustensiles principalement en cuivre où se font les teintures.

C'est la teinture, ou plutôt la « reteinture », des habillements et des turbans qui semble l'occupation principale de ces teinturiers. Il est, du reste, assez difficile d'obtenir d'eux quelques informations sur leur travail, et aux demandes qu'on leur fait ou il refusent absolument de répondre ou donnent de faux renseignements.

Le noir d'aniline pour la teinture des filés de coton n'était pas employé dans l'Inde, d'abord parce que les teinturiers ne voulaient pas du tout se servir de l'acide sulfurique dont ils avaient peur; d'ailleurs cet acide y est très cher et vient

pour la plus grande quantité d'Europe dans des caisses en plomb. Ensuite la température atmosphérique ordinairement assez élevée et presque toujours au-dessus de 30° B. empêche la bonne production du noir.

Autant que je sache, il n'existait aucune fabrique d'acide chlorhydrique, mais il y avait une petite fabrique d'acide sulfurique dans les environs de Bombay, et en passant en chemin de fer on pouvait voir la chambre minuscule de plomb plantée là en plein air comme en Angleterre, d'où elle vient, et où on n'emploie aucune toiture pour ces appareils, contrairement à l'usage dans les fabriques continentales d'Europe.

Le rouge d'alizarine ou rouge turc était teint près de Bombay, par la *Bombay Dyeing Company*, dirigée par un Écossais ; il y avait encore une autre teinturerie près de Bombay, mais elle ne travaillait pas.

L'importation des filés teints en rouge turc était alors encore assez importante et la marchandise venait principalement de Glasgow où il existe encore maintenant de grandes teinturerie qui emploient toujours les vieux et longs procédés qui durent plusieurs semaines. Ce rouge est plus solide à la lumière que celui obtenu par la méthode rapide généralement employée, mais ce dernier revient meilleur marché et a déjà en partie remplacé l'autre dans la consommation indienne.

Pour la teinture en rouge d'alizarine, il s'est monté, je crois, d'autres fabriques, car lors de mon dernier voyage j'ai rencontré des marchands et industriels indigènes très désireux d'introduire chez eux cette teinture.

Quant à l'*impression des tissus*, c'est à Ahmedabad, où il y a encore un reste assez important de cette industrie, qu'elle fut autrefois la plus florissante. On prétend qu'elle occupait alors près de 2 000 personnes. Naturellement, il est question ici de l'impression à la main, au moyen de formes ou planches. Les imprimeurs travaillaient soit sous de petites cabanes, soit dans de petits ateliers, accroupis par terre.

Les couleurs qu'on imprimait ou plutôt qu'on obtenait étaient d'abord le rouge et le noir, plus rarement le jaune.

On préparait d'abord le tissu soit avec une émulsion d'huile, soit avec une infusion ou extrait tannique de mirobolans. Le tissu était séché aux devantures des ateliers suspendu à des règles en bois. Naturellement l'étoffe consistait seulement en petits morceaux de quelques mètres de largeur et longueur qu'on porte généralement dans l'Inde comme je l'ai indiqué plus haut.

Le rouge était obtenu avec un mordant d'alun qu'on imprimait sur le tissu déjà préparé et séché ; pour le noir, on utilisait un mordant de fer obtenu par une méthode bien primitive qui consiste à exposer les vieux clous à l'action longtemps prolongée de la mélasse, qui se transforme à la longue en acide.

La teinture du tissu se faisait ensuite dans un grand chaudron placé en plein air et chauffé avec du bois ; on employait l'alizarine artificielle. Dans ce même établissement, on faisait aussi la teinture des pièces en différentes couleurs, par une méthode bien curieuse et très primitive : on suspendait le morceau d'étoffe horizontalement et on attachait les quatre bouts soit aux arbres, soit à des bâtons enfoncés dans le sol ; puis une femme prenait un baquet contenant la solution de matière colorante (couleur d'aniline), y imprégnait un chiffon et frottait avec ce chiffon sur l'étoffe et obtenait ainsi une teinture plus ou moins inégale. On séchait l'étoffe en la posant par terre sur des morceaux de bois et l'opération était terminée. On assurait que le rouge obtenu de cette façon avec l'alizarine n'avait jamais pu être imité complètement en Europe ; c'était un rouge très foncé et très solide, mais d'une nuance plutôt terne.

On racontait aussi que lorsqu'une maison allemande introduisit l'alizarine artificielle dans l'Inde, elle envoya un chimiste qui fit des expériences en grand sur les places publiques des villes, pour en montrer aux indigènes l'application.

L'impression par rouleau n'existait pas dans l'Inde ; à ma connaissance il n'y avait qu'une seule machine à Ahmedabad et elle ne travaillait pas ; elle fut ensuite envoyée à Calcutta où il s'est monté depuis une impression. J'ignore si cette nouvelle affaire a prospéré ou non.

A Cownpore il existe plusieurs établissements, montés à la façon européenne, et dirigés par des Anglais ; il s'y fabrique aussi des articles de laine, principalement pour l'habillement des troupes, car il ne faut pas oublier que le nord de la Péninsule, près de l'Himalaya, n'a pas le climat aussi chaud que la partie centrale et méridionale de l'Inde.

On recherchait alors un procédé pour la teinture de couleurs *kaki* sur coton, ce ton cachou très clair qui est porté par l'armée indienne ; cette couleur ne se produisait pas alors dans l'Inde, et les tissus déjà teints étaient importés de Manchester où une maison avait acquis une réputation spéciale pour une couleur tout à fait solide au soleil et au lavage. Je ne sais si, depuis, on a réussi à introduire la teinture de cette couleur dans l'Inde ; je sais, cependant, qu'on l'a imité dans d'autres pays en se servant du cachou de Laval nuancé plus ou moins avec l'extrait de bois jaune cuba ou de quercitron ; mais je sais aussi que ces imitations ne valent pas complètement la teinture de Manchester. Ce fait est dû très probablement à ce que les tissus de Manchester sont rendus imperméables, et que ce traitement rend sans doute la nuance originale encore plus solide.

On sait que l'Inde occupe le premier rang dans la production du jute ; il existe quelques établissements qui travaillent ce textile sur place, mais la plupart est exporté. Ces filatures et tissages de jute, sur le modèle européen, se trouvent à la proximité de Calcutta.

L'Hindoustan était autrefois grand producteur de matières colorantes ; aujourd'hui, il n'a conservé que sa grande production en indigos et en cachous. La production et l'exportation du mirobolans et de l'huile de ricin sont aussi très importantes. Ce n'est pas le cas de discuter ici si l'Inde perdra un jour ou non la production de l'indigo naturel, et si ce produit sera ou ne sera pas remplacé par le produit artificiel. Dans ma jeunesse, au temps de la découverte, par le professeur Bayer de Munich, de la synthèse de l'indigotine, j'avoue que je fus un des plus enthousiastes à préconiser la substitution du produit artificiel au produit indien, mais j'ai été, comme tant d'autres, un faux prophète, et la production de l'indigo naturel, au lieu de diminuer, a augmenté (1). Étant devenu, avec les années, plus sceptique, je

(1) Ceci, croyons-nous, n'est pas exact ; voir *Rev. Mat. col.*, I, 1897, p. 362. (*Note de la Rédaction.*)

n'émettrai aucun avis, vu la question de savoir si l'indigo synthétique ou « indigo pur B. A. S. F. » détrônera ou non le produit naturel; je préfère attendre les événements, d'autant plus qu'on prétend que l' « indigo pur » n'est autre chose que de l'indigo naturel très raffiné. Sur ce point, je ne puis pas me prononcer (1).

Il serait certes très intéressant qu'un résident européen à Calcutta, connaissant la fabrication ou la production de l'indigo, puisse donner à la *Revue* un article ou quelques renseignements sur la manufacture et le commerce de cette précieuse matière colorante. Il a été publié il y a quelques années, en anglais, un petit volume sur l'indigo, mais je ne me souviens plus du nom de l'auteur.

D'autres renseignements sur l'état des industries textiles et tinctoriales dans l'Inde ne pourraient qu'ajouter à l'intérêt qu'offre ce pays si intéressant, et j'espère que quelque résident dans l'Hindoustan voudra accepter cette invitation d'envoyer à la *Revue* un travail sur cette question.

Une autre industrie assez importante de l'Inde, c'est la fabrication des tapis dont on s'occupe dans plusieurs parties du pays. Chose étrange, qui pourrait servir d'exemple à bien des pays d'Europe, ce sont les prisons qui forment les plus habiles ouvriers et contremaîtres de cette industrie spéciale. Ce sont, pour la plupart, des jeunes gens qui s'occupent de l'exécution de ce travail. A Ahmedabad, il y avait une importante fabrique de tapis s'occupant principalement d'articles fins et de luxe, de grands tapis de prix, qui s'exportaient tous en Amérique. On assurait que les matières colorantes qu'on employait dans cette fabrication étaient d'origine végétale et du pays.

Une autre industrie, aussi très importante et tout à fait indienne, est celle des châles de cachemire, ainsi que celle des articles soie, laine ou velours, brodés à la main en or ou soie en couleurs.

On prétend que dans la fabrication des châles de cachemire ce sont les vieilles couleurs qui sont toujours employées, ce qui n'a rien d'étonnant, vu la cherté extrême de ces produits, qui permet de penser qu'on n'a pas voulu changer les vieux procédés.

L'Européen qui voyage en Hindoustan est partout invité à examiner les articles textiles du pays : tapis, châles, soit même tissus de soie, laine ou coton teints ou imprimés.

Un marchand, en montrant un châle de cachemire qui valait, je crois, 2 000 rupies (une rupie valait alors 1 fr. 60 à 1 fr. 75), assurait qu'il avait été travaillé par une seule famille et que la pauvre mère y avait perdu la vue.

Un autre fabricant de tissus brodés, d'un très beau travail et très coûteux, assurait qu'il faisait venir ces dessins de Paris! ce qui, à mes yeux au moins, diminuait plutôt qu'ajoutait à l'intérêt de ces tissus.

Sur l'avenir de l'industrie tinctoriale et textile de l'Inde, il est assez difficile de hasarder une opinion. Sans doute, l'Hindou possède une grande intelligence, un œil exercé pour le choix et la différence des nuances et couleurs, ainsi qu'une grande habileté dans la manipulation; cependant, il y a d'autres facteurs importants, et entre autres l'éducation technique et les connaissances scientifiques qui jouent, elles aussi, un grand rôle dans l'industrie d'un pays. On fait, cependant, de grands efforts pour encourager l'éducation technique, non seulement à Bombay, mais aussi dans d'autres villes; par exemple dans l'État de Baroda on a fondé, depuis quelques années, un collège technique presque sur le modèle européen, sous la direction de M. Gajjar, un homme très intelligent que j'ai eu le plaisir de rencontrer dans cette ville, et qui nous a présentés au gaikowar, ou prince de l'État de Baroda, à la munificence duquel ce collège est dû. Dans cette institution, on a fait une place spéciale à la chimie de la teinture qui était enseignée dans le temps par un chimiste allemand. Comme résultat, on dit que ce collège a déjà eu de l'influence dans le développement de l'industrie tinctoriale locale. Il s'est même publié un journal (en langue hindoue) sur la teinture, dans le genre des journaux européens.

A Calcutta, j'ai aussi rencontré un Hindou d'une intelligence exceptionnelle, le Dr Nandy, qui venait de fonder un petit établissement de teinture et impression. Il m'a montré le résultat de ses travaux, qui consistaient principalement en tissu teint en rouge alizarine avec noir d'aniline, et je fus étonné des résultats obtenus par lui et ses collaborateurs avec des moyens très limités, et des appareils de vaporisage qu'il avait inventés et fait construire lui-même.

Pour juger de l'importance de la consommation des articles de coton dans l'Inde, on peut mentionner qu'avec une population de plus de 260 millions d'habitants, dans les dernières dix ou onze années l'Hindoustan a importé de l'Angleterre pour 400 ou 500 millions de francs par an, soit de 30 à 40 % des exportations totales des manufactures de coton de ce dernier pays.

Avec cette énorme consommation d'articles de coton, et en considérant que les tissus blancs sont les plus employés, on aurait pu croire que l'industrie du blanchiment du coton aurait eu une certaine importance dans le pays. Il n'en est rien; des essais faits à plusieurs reprises ont prouvé que telle industrie ne serait pas rémunératrice, vu le fait que le chlorure de chaux ne s'y garde pas assez longtemps et s'y décompose assez facilement.

L'industrie de la filature du coton à Bombay a été possible du jour où la matière première, c'est-à-dire le coton, a été cultivée en grande quantité dans l'Inde; mais, jusqu'ici, la production des filés n'a été possible que pour les numéros bas qui sont produits à un prix assez faible pour concourir avec les filés anglais, non seulement sur place, mais même sur le marché de la Chine.

Le bas prix de la main-d'œuvre hindoue et les longues heures de travail ont permis d'atteindre ce résultat. Les filatures sont montées avec des machines anglaises et presque toujours dirigées par des Anglais. Le charbon aussi est importé d'Angleterre. On sait que la production du coton (fibre) est tellement importante que l'exportation a pris un grand développement, et le voyageur à Bombay s'en aperçoit en voyant, près du port, le grand nombre de petites charrettes indigènes attelées de ces petits bœufs ou vaches hindous transportant les ballots de coton destinés à être exportés, et les énormes dépôts de ballots de coton entassés les uns sur les autres en plein air, attendant quelquefois des semaines avant d'être embarqués; le climat permet de se passer de magasin pendant presque neuf mois de l'année, puisque la saison des pluies, qui vient à peu près à date fixe, ne dure que trois mois.

(1) Voir, dans ce numéro, l'article de M. Kurz, p. 90.

154

PERFECTIONNEMENTS AUX MACHINES A SÉCHER ET AUX MACHINES A COURSIER IMMERGÉ

Par M. P. DOSNE.

Si l'on analyse le fonctionnement des machines à sécher à coursier en spirale dont le type bien connu est la *hot-flue* dite en X, on peut remarquer que, toutes simples qu'elles paraissent dans leur construction, elles sont inutilement compliquées de tous les organes qui servent au retour de la pièce à partir du moment où celle-ci est arrivée au point central de la machine.

La figure 31 représente, pour la comparaison,

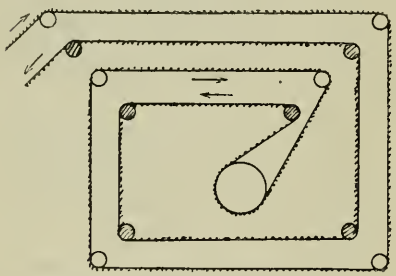


Fig. 31. — Coursier classique dit à spirale.

le trajet d'une pièce sur la hot-flue classique, la partie hachée indiquant l'envers du tissu.

En effet, si le séchage, que nous supposerons, pour exemple, appliqué aux tissus fraichement imprimés, n'est pas complètement effectué à ce point (qui est généralement le milieu de la pièce courant sur la machine), la couleur rapplique et traine sur les roulettes de retour qui s'appuient sur la face fraichement imprimée; si, au contraire, le séchage est complètement effectué, le séchoir, et conséquemment tous les organes qui le compliquent pour soutenir la pièce pendant son retour, fait une œuvre inutile et dispendieuse.

Un appareil à sécher qui ne toucherait la pièce que sur une de ses faces pendant toute la durée du séchage aurait donc l'avantage d'être d'un rendement incontestablement supérieur ou d'une grande simplicité de construction.

Le problème est simple à résoudre et je m'étonne que le *renversement de la pièce* en ce point critique de sa course (seul moyen de tourner la difficulté) n'ait jamais été appliqué sur ces machines, alors que des exemples ne laissant aucun doute sur la praticabilité de ce moyen sont très fréquents dans les transmissions de mouvement par courroie.

Il consiste, en somme, à dévier latéralement la pièce au moment où, devant retourner du centre du coursier en spirale vers sa périphérie (ayant cheminé jusque-là sur son envers), elle allait s'appuyer par l'endroit sur les roulettes de retour; cette déviation latérale s'obtient en la forçant de se replier sur un guide placé obliquement à 45° par rapport aux roulettes du coursier, épousement qui se fait par l'envers, bien entendu.

Ainsi, le problème serait déjà résolu si, sur les flancs du séchoir, on plaçait le rouleau d'appel, l'enrouleur, le plieur ou tout autre organe servant à sortir la pièce; mais ce serait fort gênant dans la plupart des cas. Pour la faire sortir dans le sens qu'elle est entrée, il suffit simplement de lui faire continuer sa course sur un second séchoir en spirale dans lequel elle entrera par le centre pour en sortir par la périphérie; cette entrée se faisant latéralement, la pièce doit épouser un nouveau guide à 45° qui la dévie perpendiculairement à cette deuxième direction et par conséquent parallèlement à la direction initiale.

Ce qui au premier abord paraît une complication de construction n'en est plus une quand on pense que, pour arriver à sécher après l'impression une pièce sur une hot-flue en X de 100 mètres de course (dont 50 théoriquement inutiles), on peut arriver au même but avec un double coursier, occupant une double place, mais n'ayant que deux fois 25 mètres de course.

D'ailleurs, ces coursiers jumeaux s'adapteraient sans difficulté au voyage simultané de deux pièces, avec cette simple anomalie (qui, au point de vue industriel, est négligeable) que la pièce entrant par le coursier gauche devrait sortir par le coursier droit et *vice versa*.

Quoiqu'il n'y ait qu'une solution possible au problème en question, cette solution peut prendre encore les deux formes suivantes pour les coursiers en spirale, à savoir:

1° Superposition des deux coursiers précédents possédant chacun en leur centre le déviateur à 45° avec un rouleau d'appui placé sur le flanc de chacun d'eux pour guider la pièce sortant latéralement du centre du coursier spirale supérieur pour se rendre au centre du coursier spirale sous-jacent, ou *vice versa*. Cette disposition peut avoir son avantage pour cuver des réserves en indigo, le coursier inférieur étant immergé et le supérieur servant au déverdissage, sujet sur lequel j'espère revenir prochainement avec quelques données pratiques.

N. B. — L'expression de coursiers superposés n'implique nullement l'idée de deux appareils, mais bien une disposition spéciale deux fois

répétée de roulettes entre les bâtis d'une seule machine.

2° Juxtaposition au centre d'un unique coursier des deux appareils déviateurs, le retour s'effectuant, sur celui-ci, par une spirale parallèle à la spirale d'aller, comme sur la hot-flue en X ordinaire.

Cette disposition est de beaucoup la plus commode, d'autant plus qu'elle permet de modifier, sans beaucoup de frais, une hot-flue déjà existante, puisqu'il ne s'agit que de trouver, en son centre, la place nécessaire pour y loger horizontalement ou même verticalement l'appareil déviateur.

Enfin, la même idée est encore applicable aux séchoirs à tambours :

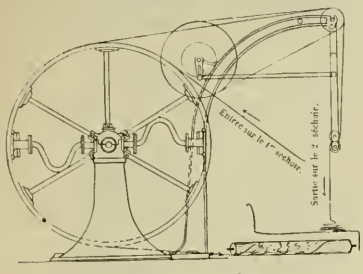


Fig. 32. — Profil.

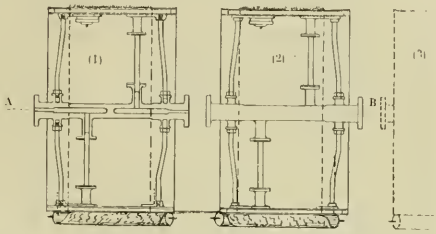


Fig. 33. — Section transversale.

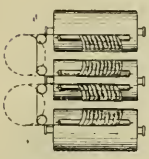


Fig. 35. — Coupe longitudinale.

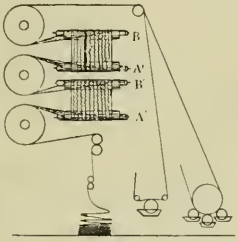


Fig. 36. — Coupe transversale.

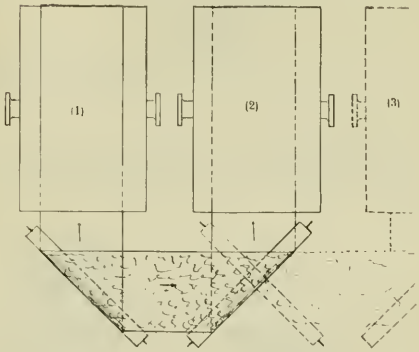


Fig. 34. — Plan. — Coupe suivant A B montrant le passage de la pièce du premier séchoir au deuxième ou troisième.

Fig. 37. — Plan des déviateurs B B'.

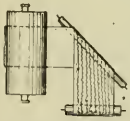


Fig. 38. — Plan des déviateurs AA'.

Fig. 32 à 38. — Application des déviateurs à une rangée verticale et horizontale de tambours à sécher.

Les figures 32 à 34 représentent les schémas d'un séchoir vertical, et les figures 35 à 38 ceux d'un séchoir à grands tambours disposés de front.

Je dois cependant faire remarquer que ces dernières applications ont fort peu de chances d'entrer dans la grande pratique *pour les tissus*. En effet, il ne faut pas se dissimuler que le glissement qu'éprouve forcément la pièce sur le premier déviateur (quoique compensé par un glissement en sens contraire sur le déviateur suivant) est cause d'une augmentation de résistance non négligeable avec tout le cortège d'inconvénients qui l'accompagnent, dont le moindre n'est pas la traction insolite de la pièce; or si, comme dans l'exemple cité figure 5, le nombre de déviateurs est multiplié par deux fois le nombre de tambours, si, en plus, la disposition de ces organes implique le sacrifice d'une certaine surface d'évaporation des tambours, il va sans dire que l'application de ce système entraîne avec lui une grande dépense de force, une grande dépense de vapeur et un tissu d'une résistance exceptionnelle.

Je tenais toutefois à signaler les applications possibles, non seulement aux tissus et au papier, mais encore à la toile cirée et à d'autres substances qui se travaillent en nappes, d'une résistance très variable, car le fait de posséder un moyen de sécher ou faire toute autre opération analogue, en laissant toujours une des faces de la pièce complètement vierge de tout contact,

peut être assez important en certains cas pour devoir considérer comme négligeable le surcroît de frais qu'il entraîne.

Voici maintenant quelques croquis résumant les principales applications de mon système :

Les figures 39-41 représentent la disposition

Fig. 39 à 41. — Application des déviateurs à deux coursiers jumeaux.

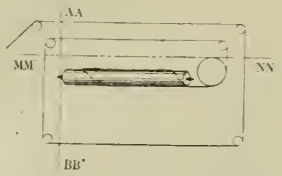


Fig. 39. — Coupe longitudinale.

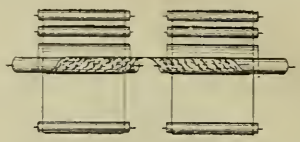


Fig. 40. — Coupe suivant AA' BB'.

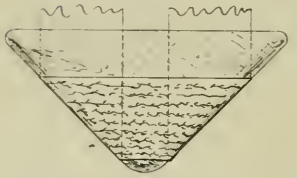


Fig. 42. — Application dans laquelle les cylindres déviateurs sont remplacés par une pièce de bois continu de même forme.

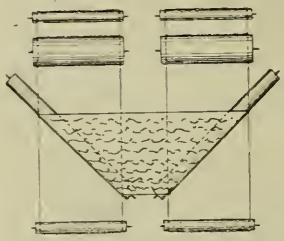


Fig. 41. — Plan suivant MM' NN'.

en coursiers jumeaux et la figure 42 une application dans laquelle les déviateurs sont remplacés par une pièce de bois coutinu, de même forme.

Les figures 43 à 46 représentent la disposition en coursiers superposés avec le plan des déviateurs.

Les figures 47 et 48 représentent la disposition

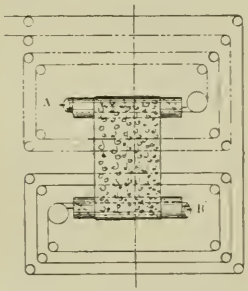


Fig. 43. — Coupe longitudinale.

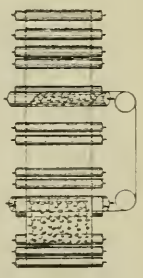


Fig. 44. — Coupe transversale.

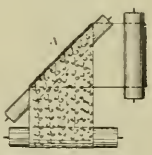


Fig. 45. — Plan du déviateur A.

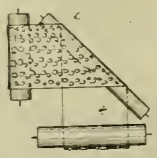


Fig. 46. — Plan du déviateur B.

Fig. 43 à 46. — Application à des coursiers superposés.

des deux déviateurs au centre d'un unique coursier appliqué à un appareil à oxyder le noir aniline, identique d'ailleurs à celle qui conviendrait le mieux aux mansardes de machines à imprimer.

La figure 49, enfin, indique une variante de la disposition précédente, l'appareil déviateur étant placé verticalement et le rouleau de tension étant remplacé, pour le maintien plus facile de la pièce, par un rouleau de section bitronconique. D'autres applications pourraient être imaginées pour servir aux coursiers immergés, mais comme en somme elles ne différeraient des précédentes que par la forme extérieure des bâtis ou des récipients, je trouve suffisant de les mentionner simplement.

Dans toutes les applications ci-dessus, il importe de noter que la facilité avec laquelle le

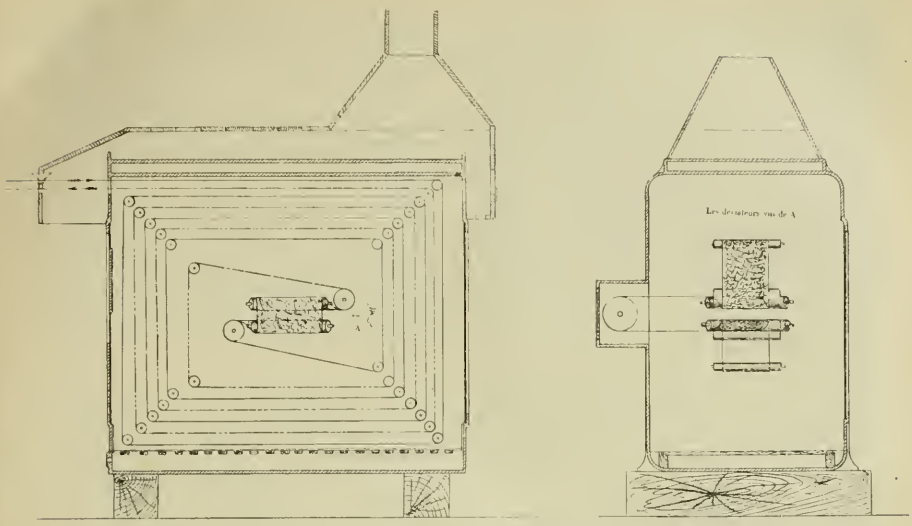


Fig. 47. — Coupe longitudinale. Fig. 48. — Coupe transversale.

Fig. 47 et 48. — Application des déviateurs à un « ageing-room » d'oxydation.

Fig. 49. — Application des déviateurs à un séchoir à plaques. Disposition verticale.

tissu se déplace sur les déviateurs implique des précautions spéciales dans la conduite de la pièce; celle-ci doit être bien et régulièrement tendue, les coutures servant à joindre les chefs de deux pièces consécutives faites à droit fil et avec une attention spéciale; les rouleaux du coursier doivent être rigoureusement parallèles et les déviateurs placés à 45°, qu'ils soient sous forme d'arêtes, de roulettes ou de règles élargisseuses, qu'ils soient même remplacés par des blocs rigides (fig. 42), doivent être pourvus d'un réglage permettant, pendant la marche du tissu sur la machine, de pouvoir remédier à un glissement anormal, que celui-ci provienne accidentellement d'une couture ou d'une autre cause, c'est-à-dire de pouvoir faire varier l'angle de 45° de quelques degrés en plus ou en moins. Il est à remarquer enfin que le système de déviation ne se prête bien en pratique aux pièces mouillées non immergées, qu'autant que les roulettes obliques, faisant fonction de déviateurs, sont individuellement pourvues d'un mouvement propre dans le sens de l'acheminement de la pièce.

Le parti que l'on peut tirer de ces nouveaux coursiers guidant les pièces d'un seul côté, soit dans un ambiant gazeux (machine à oxyder ou à vaporiser, séchoirs), soit dans un ambiant liquide (machine à dégommer ou à teindre) est selon moi des plus importants.

Pour le séchage des tissus fraîchement imprimés (fig. 50) : économie de temps sinon de vapeur. Pour le séchage des couleurs plaquées ou foulardées : protection de la face principale du tissu, au grand avantage de l'uni et de la vivacité de la couleur. Pour les noirs d'aniline d'oxydation sur tissus à reliefs obtenus par le tissage, que jusqu'à présent on ne pouvait, à regret, réussir à l'ageing-room à cause de l'oxydation inégale des parties en relief par rapport aux parties en creux, l'élégant et rapide procédé Prud'homme peut désormais être substitué au noir obtenu chez les teinturiers d'uni les jigger, comme il peut aussi, dans les articles rongés, donner des rongeants plus vifs et plus plastiques.

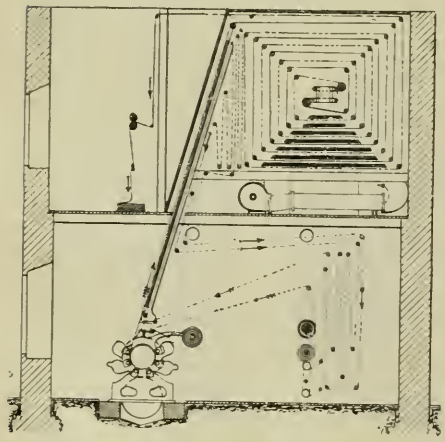


Fig. 50. — Coursier de séchage à air chaud avec dispositif permettant à la pièce de n'être jamais touchée à l'endroit.

Pour le cuvage continu en indigo des pièces imprimées en réserve, n'est-ce pas un moyen logique, sinon facile, de le tenter avec succès, soit qu'il s'agisse du procédé impliquant le traditionnel dévérdissage, soit, mieux encore, qu'il s'agisse du procédé d'oxydation brutale de l'indigo réduit, pratiqué déjà par quelques fabriques?

Ne peut-on imaginer enfin, grâce toujours à cette précieuse propriété des nouveaux coursiers de ne jamais toucher une des faces du tissu, de *nouveaux procédés de fixage* sur couleurs fraîchement imprimées et non encore séchées, comme, par exemple, les couleurs à base de gélatine fixées en vapeur de formol et, dans la même voie, des *effets curieux de relief* par vaporisation en vapeurs ammoniacales par exemple, d'épaississants renfermant des sels précipitables qui en augmenteraient la masse, sans que celle-ci vienne à traîner ou se laminer sur les roulettes comme elle le ferait infailliblement dans les cuves à dégommer ou à fixer employées jusqu'ici ?

N'est-ce pas aussi un moyen des plus précieux pour les apprêts chargés à l'envers qui exigeaient des rames coûteuses, et pour le couchage du papier?

L'appareil de renversement placé devant une calandre à gaufrer ne permettrait-il pas aussi d'obtenir en une seule fois des moirages nouveaux ?

Enfin, j'appellerai tout particulièrement l'attention sur celle des applications que je crois appelée à rendre les plus grands services au point de vue économique : Pourquoi sur la machine à imprimer sèche-t-on généralement les couleurs azoïques par développement, les couleurs d'albumine et les couleurs fixables par simple précipitation?

Il n'y a aucune raison d'ordre chimique de le faire, puisque pour les unes un saturant acide ou alcalin, pour les autres l'eau chaude, la vapeur ou une dissolution précipitante suffisent amplement à garantir la fixation intégrale de la couleur imprimée ou l'immunité aux parties du tissu non imprimées. La raison de cette prodigalité de calories affectées à ce séchage inutile n'est-elle pas uniquement pour permettre aux couleurs de passer sans laisser de traces colorées sur les rouleaux-guides du séchoir de la machine à imprimer ou sur les roulettes de la cuve à dégommer? Un coursier, disposé pour maintenir la pièce au contact des guides toujours sur l'envers et immergé dans la solution

précipitante à un degré corrélatif au temps que doit durer l'immersion pour que la fixation soit profonde et complète sur la couleur imprimée, satisferait pleinement aux conditions voulues.

Le but à atteindre vaut certes la peine de grouper ensemble une machine à imprimer sans mansarde ni séchoir avec une cuve à dégommer qu'on pourrait au besoin disposer pour vaporisations ou autres opérations de fixage, pourvu qu'elle possède un coursier monté sur un cadre mobile et constitué comme il est dit ci-dessus.

Si l'on inventoriait les couleurs fixables par précipitation passibles d'un tel traitement, on pourrait voir, enfin, que leur nombre (très extensible d'ailleurs) est encore assez considérable et qu'il ne serait nullement utopique de spécialiser une fabrique pour des genres qui, ni pour leur impression, ni pour leur fixage, n'exigeraient le concours de la chaleur. De là à ne pas dépenser un gramme de houille et conséquemment se passer de générateurs à vapeur, il n'y aurait (toujours pour certains genres spéciaux) que quelques pas à franchir, puisque l'on pourrait, en somme, travailler sur tissus blanchis et en faisant l'apprêt à froid sur tissus mouillés (ce qui est pratiqué, d'ailleurs, en mainte fabrique de doublures), réduire à un unique séchage qui se ferait à l'air la seule opération pour laquelle les calories de la houille auraient été nécessaires.

Aglié, 1898.

144

LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

Par M. O. PIEQUET.

V° PARTIE

TEINTURE DE LA LAINE.

Il n'entre pas dans le cadre de ce travail de faire la théorie de la teinture, ou plutôt d'exposer les diverses opinions émises sur ce sujet par les auteurs d'ouvrages de teinture.

Entre Hellot, qui ne voyait dans les opérations et le résultat final de la teinture qu'une série de dilatations et de constrictions à la suite desquelles l'atome colorant était retenu dans les pores de la laine « comme un diamant dans le chaton d'une bague », et le Dr Otto N. Witt, qui considère la teinture comme une simple dissolution, ont trouvé place de nombreuses manières d'expliquer les faits de la teinture, mais aucune des théories émises n'est à l'abri des critiques, et toutes comportent tellement d'exceptions que l'on a renoncé à rechercher une théorie générale, et que l'on s'est borné à en établir de particulières suivant la nature des fibres et le genre de teinture. Nous ferons d'ailleurs remarquer en passant qu'au contraire de ce qui se produit habituellement dans des cas semblables, ces théories n'ont eu qu'une bien faible part dans les progrès qui se sont réalisés dans l'industrie dont elles s'occupent.

C'est par l'étude méthodique et raisonnée des phénomènes chimiques de la teinture que l'on est arrivé aux importants perfectionnements réalisés depuis une trentaine d'années.

Vers la fin du siècle dernier et au commencement du nôtre, on pensait rendre service à l'industrie de la teinture en augmentant le nombre des produits possédant des propriétés tinctoriales, et Dambourney, par exemple (1), dans un travail qui dut être considérable s'il fut fait consciencieusement, indiqua les nombreuses manières de produire les nuances les plus usitées au moyen des produits les plus variés, dont nous avons compté *quatre cent seize* (416).

Il nous a semblé intéressant d'indiquer le nombre des procédés cités ; si vraiment l'auteur les a tous essayés, avec le matériel imparfait que possédaient alors les laboratoires de teinture, il a dû y passer une partie de son existence.

Aurore	15	procédés.
Bleu	11	—
Brunitures	14	—
Caca-dauphin	6	—
Cannelle	31	—
Carmélite	18	—
Cerise	1	—
Citron	38	—
Cramoisi	12	—
Écarlate	6	—
Grisailles	2	—
Jaune	79	—
Lie-de-vin	1	—
Marron	11	—
Merdoie	32	—
Mordoré	26	—
Musc	116	—
Nankin	31	—
Noir	1	—
Noisette	34	—
Olive	35	—
Ombre	43	—
Orangé	1	—
Pourpre	3	—
Prunes	5	—
Ronce d'Artois	23	—
Rose	5	—
Rouge	15	—
Ventre-de-crapaud	11	—
Ventre-de-biche	7	—
Vert	9	—
Vigogne	63	—
Violet	8	—

Soit en tout 713 procédés différents pour teindre 33 genres de nuances.

Dambourney nous paraît s'être occupé seule-

(1) Romassel, *Cours théorique et pratique sur l'Art de la teinture*, Paris, 1805.

ment des applications possibles en teinture de plantes ou parties de plantes communes que rien ne paraissait désigner pour cet emploi ; nous n'infligerons pas à nos lecteurs la nomenclature de ces quatre cents matières colorantes, d'autant plus que ce nombre peut s'augmenter notablement, grâce aux subdivisions indiquées par l'auteur, suivant les parties diverses, l'âge et le sexe de la plante, etc., etc.

Il est très admissible que dans les temps primitifs, lorsque nos premiers pères éprouvèrent le besoin de modifier la coloration naturelle de leurs vêtements, ils essayèrent à cet effet un grand nombre de plantes aux sucs propres à la teinture, mais le nombre des matières tinctoriales pratiquement employées a toujours été assez restreint, car on est arrivé peu à peu à ne conserver que les meilleures, c'est-à-dire les plus riches en principes colorants, ou celles donnant les teintes les plus solides.

Les habitants des campagnes, habitués à vivre de leurs propres ressources, et fabriquant de toutes pièces dans leurs villages les étoffes dont ils avaient besoin, se contentaient d'une teinture grossière, et employaient volontiers les produits qu'ils avaient sous la main. Ils n'achetaient guère que l'indigo, au moyen duquel il teignaient eux-mêmes leur laine. Homassel nous raconte comment ils s'y prenaient (p. 173).

« J'ai vu, dans les ci-devant provinces du Berry et de la Marche, des bergères qui gardaient leurs troupeaux, ayant leur quenonille garnie de laine bleue. Une d'elles me dit qu'elle ramassait les flocons de laine que ses moutons laissaient après les buissons, et que, lorsqu'elle avait reçu ses gages, qui étaient de neuf francs par an, elle teignait sa petite provision de laine par le procédé suivant :

« Elle mettait dans une grande marmite de terre, qu'elle avait remplie d'urine bien écumée, une once d'indigo et une once d'alun, qu'elle avait soin de faire bien digérer sur la cendre chaude, et qu'elle réchauffait un peu avant de s'en servir. C'est dans ce bain que la bergère mettait sa laine, après l'avoir dessuintée et dégraissée avec une légère lessive de cendres de bois neuf. »

Cette laine était probablement destinée à servir de trame sur une chaîne en fil, pour confectionner ce *droguet* inusable encore en usage chez beaucoup de paysans. Elle teignait en noir le fil de lin qui devait lui servir à cet effet :

« Elle faisait un trou en terre, qu'elle fonçait de sciure de bois de chêne ; elle arrangeait ses écheveaux de fil, de manière qu'ils étaient enveloppés de sciure de bois de chêne, de six pouces d'épaisseur dessus, dessous et sur les côtés. Le maréchal du lieu lui prêtait de la ferraille, qu'elle mettait par-dessus, et elle recouvrait le tout de terre. Trois fois par jour, pendant quatre ou cinq jours, elle arrosait l'ensemble... Après quoi elle retirait son fil d'un très beau noir, qui ne piquait jamais sur la laine. L'étoffe dont elle était habillée depuis deux ans ne paraissait point être tissue de fil et de laine. »

Voilà certainement une antériorité peu connue au « bain plein » dont on a tant parlé, à propos précisément de la teinture en noir...

Le matériel de la teinture des fils et étoffes de laine n'était ni très compliqué ni très dispendieux : on n'avait pas autrefois des ateliers comparables aux établissements que nous voyons aujourd'hui autour de nous, et dans lesquels la main de l'homme n'intervient plus guère que pour mettre en marche les nombreuses machines qui à peu près partout se sont substituées aux appareils actionnés à la main.

Dans l'ouvrage qui nous sert de guide pour la présente étude, Hellot donne la description d'un atelier de teinture et des instruments de toute nature qui doivent s'y trouver. Cette description ne manque pas d'intérêt ; elle nous donne bien l'idée de ce que devait être un atelier il y a environ cent soixante ans (1740).

« Il faut premièrement établir un atelier de teinture dans un endroit spacieux, couvert, mais éclairé d'un beau jour, et proche d'une eau courante, autant qu'il sera possible ; car elle est extrêmement nécessaire, soit pour préparer les laines avant que de les teindre, soit pour les faire dégorger après qu'elles sont teintes. Il faut aussi que l'atelier soit pavé avec chaux et ciment, et qu'on y ait ménagé des ruisseaux qui aient assez de pente pour l'écoulement prompt et facile des eaux et vieux bains de teinture, qu'on y jette en grande quantité.

« On placera dans quelque endroit, distant de huit ou dix pieds des chaudières, pour la plus grande commodité, deux ou plusieurs cuves pour le bleu, suivant la quantité d'ouvrage qu'on présume avoir à faire. Ces cuves s'appellent *guesdes* ou *cuves de Pastel*, c'est le point de la teinture le plus important : et ce qu'il y a de plus difficile dans cet art, c'est de bien asseoir et réchauffer une cuve de Pastel, c'est-à-dire de la bien préparer et gouverner, jusqu'à ce qu'elle soit en état de donner sa couleur bleue.

Ces sortes de cuves ont de dix à douze pieds de diamètre, et de six à sept de hauteur. Elles sont formées de douves ou pièces de bois de six pouces de largeur, et de deux d'épaisseur, et bien cerclées de fer de trois pieds en trois pieds. Lorsqu'elles sont construites, on les enfonce dans la terre, en sorte qu'elles n'excèdent que de trois pieds et demi ou quatre pieds au plus, afin que l'ouvrier puisse manier plus commodément les laines ou étoffes qui sont dedans ; ce qui se fait avec de petits crochets doubles, emmanchés d'un bâton de longueur convenable, selon le diamètre de la cuve. Le fond de ces cuves n'est point de bois, mais pavé avec chaux et ciment ; ce qui cependant n'est aucunement essentiel, et ne se pratique qu'à cause de leur grandeur, et parce qu'il serait difficile qu'un fond de bois d'une si grande

étendue pût soutenir tout le poids de ce que la cuve doit contenir.

« Quand on a de la laine ou de l'étoffe à teindre en bleu dans cette cuve, que je suppose préparée comme il sera dit plus loin, on place au dedans de cette cuve un cercle ou cerceau de fer, dont l'intérieur est garni d'un réseau de cordes, et dont les mailles ont huit ou dix lignes en carré. Ce cercle se nomme une *champagne*, et cette champagne sert à empêcher que les laines ou étoffes ne tombent au fond de la cuve, et ne se mêlent avec la pâtée ou le marc qui y est. On la soutient pour cet effet à la hauteur que l'on veut, par le moyen de trois ou quatre cordes que l'on attache aux bords de la cuve (1). On se sert aussi pour *pallier* la cuve, c'est-à-dire pour la remuer ou brouiller le marc avec ce qui est liquide, d'un instrument de bois appelé un *rable*. C'est une planche épaisse, arrondie en forme d'un demi-cercle, et emmanchée au bout d'un long bâton. On soulève avec ce rable la pâtée du fond de la cuve pour la mêler dans le bain, et l'on s'en sert aussi pour *heurter la cuve*, c'est-à-dire pour pousser brusquement, et avec force, la surface du bain jusqu'au fond de la cuve, et par là y introduire de l'air, et former des bulles, ou une espèce d'écume, qui sert à faire connaître l'état où est la cuve, ainsi que je l'expliquerai dans la suite.

« Il y a aussi le *tranchoir*, qui est une espèce de palette de bois, laquelle sert à mesurer la quantité de chaux que l'on met dans la cuve; je le décrirai en parlant de la manière de poser la cuve, et je donnerai en même temps l'explication des termes de l'art, à mesure que je serai obligé de m'en servir.

« La grandeur que je viens d'indiquer pour les cuves n'a rien de fixe : elle dépend du besoin ou de la volonté. On a fait poser ou asseoir plusieurs fois avec succès une cuve qui ne tenait qu'un muid, et une autre dont la capacité n'était que de soixante pintes; mais dans ce cas il faut l'entourer de fumier ou d'une maçonnerie, ou empêcher par quelque autre moyen qu'elle ne se refroidisse trop promptement; car alors ces petites cuves seraient manquées.

« On prépare une autre sorte de cuve pour le bleu, qu'on nomme *cuve d'Inde*, parce que c'est l'indigo seul qui lui donne sa couleur. Les teinturiers qui se servent de la cuve de Pastel n'emploient point ordinairement celle d'indigo. Cependant, comme on se sert pour la poser d'un vaisseau particulier à cet usage, il est à propos de le décrire.

« Cette cuve a pour l'ordinaire cinq pieds de haut et deux de diamètre dans sa partie supérieure; elle se rétrécit par en bas, et n'a plus vers le fond que huit à dix pouces de large : on enterre cette cuve d'un pied ou un pied et demi, pour la commodité du travail, et on bâtit autour un mur cylindrique qui s'élève jusqu'au haut de la cuve, et sur lequel ses bords sont soutenus. On voit que ce mur étant vertical, ou tout droit par dedans, et la cuve qu'il entoure étant en forme de cône, il doit demeurer un espace vide par en bas. Cet espace sert à y mettre de la braise et du charbon, pour entretenir la cuve dans un degré de chaleur convenable. On pratique pour cet effet dans le bas une petite porte ou ouverture pour y passer le charbon, qu'on a soin de pousser tout autour de la cuve, afin qu'elle se chauffe le plus également qu'il est possible. Par cette manière de poser la cuve, le feu se trouve au-dessus de l'indigo, lequel se précipite au fond, quand on l'a mis dans cette cuve de cuivre, et par conséquent il ne saurait se brûler et perdre sa qualité, comme cela arriverait si le feu était immédiatement sous le fond de la cuve. On prend les mêmes précautions pour les cuves de Pastel à la hollandaise.

« Il y a encore une attention à avoir pour que le feu ne soit pas trop promptement étouffé ; c'est de placer un tuyau de fer ou de grès, qui communique depuis cette cavité où est placé le charbon jusqu'au-dessus de la cuve. Ce tuyau sera scellé pour plus de commodité le long de la muraille, contre laquelle la cuve est appuyée pour l'ordinaire. On se sert pour remuer le bain de cette cuve d'un rable, mais plus petit que celui qui sert à la cuve de Pastel : on peut aussi y mettre une champagne, mais cela n'est pas trop d'usage, parce qu'on n'y teint ordinairement que des écheveaux de laine ou de soie, qu'on ne lâche point entièrement de crainte de les brouiller, et qui par conséquent ne peuvent pas descendre assez bas dans la cuve pour toucher au marc ou à la pâtée du fond, parce qu'ils n'ont pas assez de longueur.

« J'ai fait observer ci-devant qu'on peut asseoir une cuve de Pastel en petit. Il est encore plus aisé d'en poser une d'indigo d'aussi petit volume que l'on veut, et la forme du vaisseau est alors de très peu d'importance. J'en ai préparé une de quatre pintes dans une cucurbite de cristal, et une de chopine seulement dans une petite cucurbite.

« Outre ces cuves, il est nécessaire d'avoir plusieurs chaudières de différentes capacités, suivant la quantité d'ouvrage qu'on veut faire à la fois. On peut les faire construire en cuivre rouge ou en cuivre jaune, mais le cuivre rouge vaut mieux, parce qu'il est moins sujet à tacher, lorsque la laine ou l'étoffe le touche, ou lorsqu'elle y séjourne quelque temps.

« Il est bon aussi d'en avoir une d'étain fin pour l'écarlate, parce que la laine filée, ou les étoffes, ne s'y tachent jamais ; au lieu qu'il est à craindre que cela n'arrive dans les chaudières de cuivre. Les teinturiers qui se servent de ces dernières pour teindre en écarlate, ont la pré-

(1) Cette description de la *champagne* ne correspond pas au sens actuel attribué à ce mot. Nos lecteurs savent qu'on appelle maintenant ainsi l'appareil destiné à accrocher en spirale les pièces soumises à la teinture en indigo, au vaporisage, etc., mais seulement dans quelques cas particuliers.

caution de mettre au dedans un filet de cordes ou un grand panier à claire-voie d'osier écorcé, pour empêcher que l'étoffe n'approche du cuivre et ne le touche, parce que le filet ou le panier étant d'un plus petit diamètre que la chaudière, il y a, par conséquent, un espace considérable entre l'un et l'autre. Malgré toutes ces précautions, il y a bien des gens qui pensent que l'écarlate n'a pas autant d'éclat et de vivacité quand elle est faite dans des chaudières de cuivre que quand elle sort d'une chaudière d'étain.

« Toutes ces chaudières seront scellées le plus qu'il est possible, à la même hauteur, et contiguës les unes aux autres, en sorte que les plus profondes descendent plus bas que les autres, mais ne soient pas plus élevées. Elles seront revêtues tout autour d'un mur fait de tuileau et de terre à four : l'extérieur seulement sera enduit de plâtre pour plus de propreté ; et, afin qu'il ne se dégrade pas si facilement, le dessus du contour de ce mur sera formé par des jantes de roue, liées les unes aux autres par des crampons de fer. Les bords rabattus de la chaudière seront cloués sur ces jantes avec des clous de cuivre, et non de fer, parce que ceux-ci feraient des taches aux étoffes, Ces jantes servent aussi à empêcher que l'eau bouillante qui sort quelquefois de la chaudière, quand le feu de dessous est trop vif, n'entraîne rien de malpropre avec elle en retombant dans la chaudière. On scellera pour la même raison une planche de champ entre les chaudières, afin que le bain de l'une ne tombe pas dans celle d'à côté, lorsqu'on les fait travailler toutes deux à la fois ; mais cette précaution sera inutile quand on aura un lieu assez vaste pour établir les chaudières à une distance un peu considérable les unes des autres.

« On chauffe ces chaudières par-dessous et ordinairement, pour plus de commodité, on enferme sous un même manteau de cheminée les foyers de toutes les chaudières, ainsi que les registres qui sont au-dessus pour donner de l'activité au feu ; ces registres sont des ouvertures plus ou moins grandes, par où passent la fumée et une partie de la flamme : la grandeur de ces registres, celle du foyer, la chauffe de la chaudière, c'est-à-dire la distance de son fond à l'âtre où l'on fait le feu, sont déterminées par la grandeur des chaudières ; mais le manteau de la cheminée doit toujours couvrir toutes ces ouvertures et venir jusqu'au bord de la chaudière, afin que la fumée y entre tout entière, et qu'il n'y en ait point dans l'endroit où l'on travaille. On ne peut guère donner un plan fixe de ces chaudières et de leur établissement dans un atelier, puisque cela dépend de la plus ou moins grande quantité d'ouvrage qu'on doit y faire.

« On perce dans le manteau de la cheminée ou dans le mur, au-dessus de chacune des chaudières, des trous pour y placer des perches grosses comme le bras ou environ, à la hauteur d'environ cinq pieds et demi. Elles servent à y mettre égoutter les écheveaux de laine ou de soie, ou les étoffes dont on n'a que de petites parties à teindre, afin que le bain retombe dans la chaudière. On passe, pour cela, des bâtons dans tous les écheveaux, et on pose ces bâtons sur les perches.

« Lorsque ce sont des étoffes qu'on veut teindre et qu'on en a des pièces entières, et même plusieurs à la fois, on se sert d'un tour. C'est un axe de bois garni d'une manivelle, et sur lequel sont attachées quatre petites pièces de bois un peu larges et épaisses, en forme d'ailes de moulin à eau, qui seraient fort courtes. On fait mouvoir ce tour avec la main, en posant les deux extrémités de son axe sur deux fourchettes de fer, qui se placent, quand on veut, dans des trous pratiqués à dessein sur les jantes de bois qui soutiennent les bords de la chaudière ; et pour s'en servir, on enveloppe sur ce tour un bout de l'étoffe et, le faisant tourner promptement, il se charge successivement de toutes les parties de l'étoffe ; on le tourne ensuite à contresens, on y met l'autre bout de l'étoffe le premier, et continuant toujours de la sorte, l'étoffe se trouve teinte aussi également qu'il est possible. Si la pièce d'étoffe est assez longue, ou si l'on en a plusieurs à teindre de la même couleur, on coud ensemble les deux bouts, en sorte qu'elle forme un anneau ; on passe le tour au travers de cet anneau, on le pose ensuite sur les fourchettes, et on le tourne comme on vient de le dire.

« Si ce qu'on a à teindre est de la laine en toison qui doive être mise en couleur avant que d'être filée, on aura une espèce d'échelle de bois fort large, de la longueur du diamètre de la chaudière, et dont les échelons soient fort près les uns des autres. C'est sur cette échelle ou civière, placée sur la chaudière, que l'on met la laine pour l'égoutter, pour l'éventer ou pour la changer de bain. Il est inutile de dire combien on doit avoir d'attention à ce que cette échelle, les bâtons dont on se sert, le tour, etc., soient bien lavés et bien propres. Il en est de même des chaudières et de tous les instruments qui servent à la teinture. On conçoit aisément que sans cela on ferait des taches à tout moment, ou que même l'éclat de la teinture serait terni par le mélange des différentes matières qui pourraient s'y rencontrer. On ne saurait trop recommander la propreté dans toutes les opérations de cet Art.

« Je ne parlerai point des autres vaisseaux ou instruments qui servent à la teinture, et qui sont connus de tout le monde, comme chaudrons, poëlons, seaux, tonneaux, barils, étouffoirs pour conserver la braise du foyer des chaudières, pelles, couvercles de bois pour les chaudières, cuviers, planches à fouler, mortiers, vaisseaux de verre et de grès pour les dissolutions métalliques, réchauds, fourgons pour attiser le feu des chaudières, et plusieurs autres pareils ustensiles dont le besoin qu'on en a montre assez la manière de s'en servir.

« On doit avoir aussi un cassin de cuivre pour enlever le bain des chaudières, quand il a fourni toute sa teinture. C'est une espèce de grande cuiller de cuivre emmanchée de bois, qui tient environ huit à dix pintes. On se sert, pour achever de vider les chaudières, de sébilles ou écuelles de bois ; et, pour bien les nettoyer, d'un balai de jonc avec du sablon, et d'une éponge pour les essuyer et dessécher. Dans les grands ateliers, on soude, au fond des chaudières de grande capacité, un tuyau de cuivre portant au dehors un robinet que l'on ouvre quand on veut en vider les bains. Ce tuyau se décharge dans un canal pratiqué sous le pavé de l'atelier, et ce canal a son issue jusqu'à la rivière, près de laquelle l'atelier de teinture a été établi. »

Hellot, on le voit, n'est pas avare de détails; on pourrait peut-être lui reprocher de s'étendre un peu trop sur des points de peu d'importance, tandis qu'il passe sous silence ce qui est relatif au séchage et à l'apprêt, compléments indispensables de la teinture.

Le *Teinturier parfait*, dont nous avons parlé au début de ce travail, est à l'abri de ce reproche ; le chapitre intitulé : *L'atelier du parfait teinturier où l'on voit tout ce qui lui est nécessaire pour bien teindre*, comprend en tout dix-huit lignes, qui peuvent se résumer aux deux suivantes : « Un atelier de teinturier doit être ordinairement garni de tous les outils qui lui conviennent. »

Jusqu'à la fin du siècle dernier, les teinturiers en laine étaient nettement partagés en deux catégories : ceux du *grand teint* et ceux du *petit teint*. Il n'était pas permis aux uns d'employer, ni même d'avoir chez eux les ingrédients réservés aux autres. Il y avait en outre une troisième communauté, celle des teinturiers en soie, laine et fil, qui avaient la permission de faire le grand et le petit teint, mais cette communauté formait elle-même trois branches, l'une pour la soie, l'autre pour la laine filée, et la troisième pour le fil. Le teinturier ayant opté pour un de ces trois genres de travail ne pouvait faire que ce qui était permis à ceux de sa branche ; le teinturier en laine filée pouvait cependant avoir chez lui les ingrédients du grand et du petit teint, mais il n'avait le droit de faire usage de ceux affectés au petit teint que sur les laines grossières destinées à la confection d'étoffes n'atteignant pas la valeur de quarante sols à l'aune.

Il s'agissait de déterminer exactement la ligne de démarcation entre le grand et le petit teint. Dufay, de l'Académie Royale des Sciences, fut chargé par le ministre de faire à ce sujet les travaux nécessaires. Il fit teindre chez lui des laines de toutes les couleurs, et avec tous les ingrédients usités dans la teinture, tant en grand qu'en petit teint. Il fit même venir de province ceux qui n'étaient pas en usage à Paris.

En outre, il rassembla la plus grande partie des matières qui lui paraissaient pouvoir être employées à la teinture, et il les essaya toutes. Il avait commencé ses épreuves sur des laines filées, mais il jugea plus commode de se servir de morceaux de drap.

Pour reconnaître la solidité des couleurs, il exposa au soleil et à l'air pendant douze jours des échantillons de toutes ces couleurs, teintes chez lui, et dont il connaissait la composition. Ce temps parut suffisant pour les éprouver, car les bonnes couleurs ne sont que peu ou point altérées, tandis que les fausses sont effacées en grande partie, de sorte qu'après les douze jours d'exposition au soleil d'été, et à l'humidité de l'air pendant la nuit, il ne peut rester aucun doute sur la classe dans laquelle chaque couleur doit être rangée.

Il restait encore une difficulté, c'est que les essais n'avaient pas tous été faits en même temps, et que les échantillons n'avaient pas eu une somme égale de lumière solaire. Dufay remédia à cet inconvénient d'une manière qui ne laissait plus aucun doute sur l'exactitude de l'épreuve : il choisit une des plus mauvaises couleurs, c'est-à-dire une de celles sur lesquelles le soleil avait fait l'effet le plus sensible pendant l'espace de douze jours. Cette couleur lui servit de pièce de comparaison dans tout le cours de ses expériences, et chaque fois qu'il exposait à l'air des échantillons teints, il y joignait un morceau de cette même étoffe. Il n'avait plus à s'occuper alors du nombre de jours d'exposition ; il laissait ses échantillons à l'air jusqu'à ce que son type eût atteint le même point que celui qui avait été exposé pendant douze jours d'été. Il put observer qu'en hiver, il suffisait de laisser les échantillons au grand air quatre à cinq jours de plus, pour perdre autant qu'ils auraient fait en été.

Dufay s'occupa aussi de trouver les *débouillis* convenables à chaque couleur. On appelait *débouilli* ou *débout* l'épreuve que l'on faisait pour reconnaître si une étoffe était de bon teint ou non. On en faisait bouillir un échantillon dans de l'alun, du tartre, du savon, du vinaigre, du jus de citron, etc., et par l'effet produit on jugeait de la qualité de la teinture. Le système pratiqué jusqu'en 1733 était insuffisant : certaines couleurs bon teint étaient détruites par des bains qui respectaient d'autres couleurs notoirement fugaces; il fallait donc mettre en action plusieurs séries d'épreuves : une seule ne pouvait donner de résultats concluants. Dufay procéda comme suit :

Après avoir examiné l'effet produit par l'air sur chaque couleur bonne ou mauvaise, il essayait l'action des diverses espèces de débouillis, et s'arrêtait à celui qui faisait sur la couleur le même effet que l'air avait produit. Il prenait note du poids des drogues, de la quantité d'eau, de la durée de l'épreuve tous les essais se faisaient à l'ébullition. Il était sûr ainsi de produire sur cette couleur un effet pareil à celui que l'air devait y faire, en admet-

tant qu'elle eût été teinte de la même manière que l'avait été la sienne, c'est-à-dire selon la méthode des teinturiers du grand et du petit teint. Il étudia de la sorte toutes les couleurs et toutes les drogues employées dans la teinture, et trouva le moyen sûr de reconnaître la bonne ou mauvaise qualité de chaque couleur, en faisant par le débouilli une espèce d'analyse de ce qui était entré dans sa composition.

La méthode de Dufay consistait donc à faire perdre à la couleur, en peu de minutes, tout ce qu'elle perdrait étant exposée pendant douze ou quinze jours à l'air. Il est évident que malgré toute la précision apportée par l'intelligent chimiste à ses essais, les règles établies ne pouvaient être aussi générales qu'il l'eût désiré, car il y avait à tenir compte de l'intensité de la nuance soumise à l'essai; deux couleurs, obtenues avec les mêmes mordants et colorants, mais d'intensité différente, se dégradaient inégalement dans le même bain. Il aurait donc fallu presque un débouilli pour chaque nuance.

Hellot, de qui nous tenons ces détails, conclut ainsi : « Ainsi l'air et le soleil seront toujours la véritable épreuve ; et toute couleur qui n'y recevra point d'altération pendant un certain temps, ou qui y acquerra ce que les teinturiers appellent du *fond*, doit être réputée de bon teint, quand même elle changerait beaucoup aux débouillis prescrits par la nouvelle instruction. L'écarlate en est un exemple : comme le savon emporte presque entièrement cette couleur, on l'a soumise à l'épreuve de l'alun; et quand elle est faite avec la cochenille seule, sans autre mélange d'ingrédient colorant, elle doit prendre, dans une dissolution d'alun bouillante, une couleur pourpre : cependant, si l'on expose de l'écarlate au soleil, elle y perd une partie de son vif et devient plus foncée; mais cette nuance foncée n'est pas celle que l'alun lui donne. Ainsi les débouillis, dans certains cas, ne peuvent pas être substitués à l'action de l'air et du soleil, au moins quant à la parité de l'effet.

« J'ai fait avec le bois de fernambouc, qui comme presque tous les autres bois chargés de couleur, est de faux teint, un rouge beaucoup plus beau que les rouges de garance, et aussi vif que les rouges faits avec la graine de kermès; ce rouge, au moyen de sa préparation particulière (1), a demeuré exposé à l'air pendant les deux derniers mois de 1740, qui, comme on sait, ont été fort pluvieux, et pendant les deux premiers de 1741 : malgré la pluie et le mauvais temps, il a résisté; et bien loin de perdre, il a acquis du fond. Cependant ce même rouge si solide à l'air ne résiste pas à l'épreuve du tartre. Serait-il juste de le proscrire, parce que ce sel le détruit, et les étoffes, que nous employons à nos habillements, sont-elles destinées à être bouillies avec le tartre, avec l'alun, avec le savon? Je ne prétends pas cependant désapprouver les épreuves par les débouillis : elles sont fort utiles, parce qu'elles sont promptes; mais il y a des cas où elles ne doivent pas servir de règles pour prononcer une confiscation, surtout quand elles ne feront pas connaître qu'une couleur qui a dû être faite avec des drogues de bon teint, l'a été avec les ingrédients du petit teint. »

Nos lecteurs savent que l'usage des épreuves par ébullition avec des lessives diverses existe encore pour la réception des teintures faites pour les administrations civiles et militaires; c'est un moyen de s'assurer de la solidité des couleurs fournies, et de les comparer aux types officiels. (*A suivre.*)

159

NOUVELLES COULEURS

Noir d'alizarine SRA (*Badische*).

La *Badische Anilin und Soda fabrik* a lancé, au mois de septembre 1897, une nouvelle marque de noir d'alizarine désignée par les lettres SRA.

Avec l'acétate de chrome, ce noir donne, par dégradation, un gris bleuté, tandis que l'ancien noir S produit un gris véritable d'apparence un peu jaunâtre très voisin de celui que donne le mélange optique du noir et du blanc lorsqu'on le produit sur un disque rotatif.

Le mordant *acétate de chrome-acétate de chaux* donne une nuance plus pure et un peu plus foncée que l'acétate de chrome employé seul.

Le mordant *acétate de chrome-acétate de magnésie* est sans intérêt pour cette couleur ; les résultats qu'il offre ne surpassent pas sensiblement ceux que donne l'acétate de chrome seul.

Solidité à la lumière. — La solidité est la même que celle du noir d'alizarine S. Le noir SRA, comme le noir S, résiste beaucoup mieux à l'insolation que l'indigo à même hauteur de ton.

Il est également à noter que cette nouvelle marque résiste mieux au chlore que les marques existantes et aussi que le noir d'aniline vapeur, ce qui a son intérêt pour les articles destinés à être chlorés.

Le noir SRA peut s'employer en même temps et en mélange avec les autres colorants d'alizazine, ainsi qu'avec les autres couleurs « vapeurs » employées pour l'impression du coton.

L'échantillon n° 21 a été imprimé sur acétate de chrome avec 50 gr. de produit en pâte par kilog. de couleur. A. S.

(1) Nous donnerons ce procédé dans la suite de notre travail. Nous avons déjà eu occasion, — et l'aurons encore — de faire remarquer qu'il ne faut accepter que « sous bénéfice d'inventaire » certains faits affirmés par Hellot avec une conviction qui n'était pas toujours basée sur l'expérience.

Citronine-diphényle G (*Geigy*).

Cette couleur jaune, dont nous avons déjà parlé (1), est intéressante pour la teinture des tissus mixtes comme celui de l'échantillon n° 17, composé de soie et de coton.

Contrairement à ce que dit la circulaire concernant cette couleur, elle teint les fibres animales qui ne restent pas blanches et acquièrent au contraire une coloration jaune, tout au plus un peu moins intense que celle des fibres végétales.

On peut en juger par l'échantillon n° 17 mi-soie mi-coton, qui a été teint sur bain de sulfate de soude avec 2 °/₀ de colorant.

Bleu Sulfone acide R (*Bayer*).

Nous avons indiqué récemment (*R. M. C.*, t. II, p. 26) les propriétés de cette couleur qui sont voisines de celles de la marque B (échantillon n° 3). Nous montrons aujourd'hui l'aspect (échantillon n° 18) de ce bleu qui est plus rougeâtre que la marque B.

La teinture a été faite avec 3 °/₀ de colorant sur bain de sulfate de soude et d'acide acétique.

Lanafuchsines SB et SG (*Cassella et Man. Lyon.*).

Ces couleurs servent à la teinture de la laine, la marque SG donne des rouges plus jaunâtres que la marque SB (Échantillon n° 22).

Cette dernière est une poudre rouge foncé soluble en cramoisi dans l'eau et l'alcool. La solution aqueuse ne change pas par HCl et fonce au brun par NaOH. La solution sulfurique est cramoisi foncé ; par dilution la teinte s'éclaircit.

La marque SG a des réactions très voisines de la précédente.

Les lanafuchsines sont destinées à concurrencer les azofuchsines ; nous examinerons leurs propriétés respectives. L. L.

(1) *Rev. Mat. color.*, t. II, p. 68.

160

PAUL SCHÜTZENBERGER [1]

Par M. Ch. LAUTH.

La nouvelle de la mort de M. Schützenberger a douloureusement surpris tous ceux qui le connaissaient : son aspect, la vigueur de sa constitution, l'ardeur avec laquelle il se donnait à ses occupations multiples, tout semblait lui réserver de longues années de vie. Confiant dans cette saine robustesse qu'aucune maladie n'avait jamais ébranlée, il abusa de sa force : réfractaire aux conseils de sa famille et de ses amis qui l'engageaient à ménager sa santé, il continuait à travailler dans ses laboratoires ou dans son cabinet d'études comme au temps de sa jeunesse, et il fut frappé, en pleine activité physique et intellectuelle, d'une première attaque, que suivit, quelques semaines plus tard, une rechute mortelle.

Ce fut un savant éminent. Il était doué des qualités qu'on a signalées fréquemment chez les fils de l'Alsace : une imagination vive qui entraîne l'esprit vers les problèmes philosophiques les plus ardus et lui fait concevoir les hypothèses ou les spéculations théoriques qui peuvent les résoudre, une patience infatigable, qui seule permet d'aborder avec succès les longs travaux de laboratoire et donne au savant la force de ne se reposer qu'en face d'un travail épuisé.

Telles sont les qualités qui caractérisaient aussi Gerhardt et Wurtz, comme Schützenberger, enfants de Strasbourg; ce sont ces qualités qui souvent font répéter que la perte de l'Alsace n'a pas été seulement pour la France une perte matérielle, mais qu'elle a entraîné pour elle une diminution morale et intellectuelle d'une incalculable portée.

Schützenberger ne laissera pas seulement derrière lui le souvenir d'un grand savant : dans le cœur de ses amis vivra l'image d'un homme bon, d'une exquise bienveillance, d'une fidélité absolue à toutes les affections ; il était, de plus, d'une modestie touchante ; il était l'ennemi des intrigues, il en avait l'horreur.

Profondément dévoué à ses élèves, il les encourageait, les excitait au travail et ressentait de leurs succès une joie réelle, comme aussi il souffrait sincèrement de leurs échecs. Sous un aspect un peu froid, il cachait en effet une sensibilité qu'ont bien connue ceux qui ont eu le bonheur de vivre dans son intimité ; rien ne l'affligeait, ne l'irritait même comme une injustice commise ou un manque d'égards manifesté envers quelqu'un des siens, élèves ou amis.

Il jouissait d'une sûreté de jugement qui lui avait donné une grande autorité morale ; elle le faisait choisir fréquemment comme conseil, comme arbitre dans des circonstances délicates, comme expert dans des contestations scientifiques ou industrielles particulièrement difficiles à élucider. Quand il avait prononcé, chacun s'inclinait ; jamais une récrimination ne s'est élevée, sa sentence rendue, tant la rectitude pondérée de son esprit était universellement reconnue.

Telles étaient les réflexions qu'échangeaient les innombrables personnes présentes aux obsèques, touchantes dans leur modestie, qu'avait imposées la volonté même de Schützenberger, et je crois pouvoir citer comme un hommage suprême rendu à cet homme de bien les paroles que j'y ai recueillies : « De tous ceux qui sont ici, Schützenberger est le seul peut-être qui n'ait pas eu un ennemi. »

Paul Schützenberger est né le 23 décembre 1829 ; il appartenait à l'une des familles les plus considérées de Strasbourg.

Après avoir terminé ses classes au Collège royal de cette ville, il commença l'étude de la médecine sur les conseils de son oncle, professeur à la Faculté ; mais ce fut sans plaisir, presque avec répugnance, et bientôt il se sentit entraîné d'une façon irrésistible vers les sciences physiques et chimiques. Le voisinage des grands centres industriels de l'Alsace ne fut sans doute pas étranger à la direction que prit son esprit ; la chimie, qui y reçoit de si nombreuses applications, y était en honneur ; elle était considérée comme pouvant offrir une carrière brillante, et Schützenberger, ainsi que beaucoup d'autres Alsaciens, vit dans l'étude de cette science la possibilité de donner satisfaction à son activité et à son amour du travail.

Il entra avec le titre de préparateur adjoint au laboratoire du professeur Cailliot, dans lequel Ad. Wurtz avait rempli les mêmes fonctions avant lui. En 1853, il fut attiré à Paris, où Persoz le choisit comme prépara-

(1) La notice complète a paru dans l'*Agenda du chimiste*, éd. de 1898.

teur de son cours de teinture et d'impression au Conservatoire des Arts et Métiers. Persoz avait eu professeur à la Faculté des sciences et professeur-directeur de l'École de pharmacie de Strasbourg. Il avait mis à profit son séjour en Alsace et son mariage avec Mulhouse pour publier son ouvrage *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*. Il conservait à Paris un souvenir affectueux de l'accueil qu'il avait reçu à Strasbourg. Il aimait, voulait être et fut encouragé, son libéralisme aux jeunes Alsaciens qui se destinaient à l'étude de la chimie ou de ses applications, et qui brûlaient de travailler sous la direction d'un maître dont la réputation était devenue européenne.

Après une année passée chez Persoz, Schützenberger fut chargé du cours de chimie à l'École professionnelle de Mulhouse. Il resta comme professeur à l'École supérieure des sciences de cette ville jusqu'en 1865. De cette époque datent ses travaux sur les matières colorantes naturelles et sur le rôle qu'elles jouent dans la teinture. Pendant cette même période, il put, avec la puissance de travail qu'il possédait, se faire recevoir docteur en médecine 1863, agrégé de chimie à la Faculté de Strasbourg au concours de 1864, docteur ès sciences à la Sorbonne 1865, sa thèse était intitulée : *Essais sur la substitution des éléments électronégatifs aux métaux des sels*.

En 1865, Balard, qui avait apprécié à leur valeur les brillants travaux de Schützenberger, le fit venir à Paris et le nomma préparateur de son cours au Collège de France. Ce n'est pas seulement l'éclat des dernières recherches du jeune savant qui détermina le choix de Balard, il existait entre ces deux hommes une affinité, une profonde sympathie de caractère, et nous en trouvons la trace dans l'hommage suprême que Schützenberger rendit en 1896 à Balard, lors de l'inauguration de son buste à Montpellier : la modestie, la droiture, la bonté, les caractérisaient l'un et l'autre, ils devaient se comprendre.

En 1869, Schützenberger fut appelé au Laboratoire de chimie des Hautes Études à la Sorbonne, dont Henri Sainte-Claire Deville était le titulaire, mais dont il fut le directeur effectif. Il y resta jusqu'en 1874, date à laquelle il fut nommé professeur de chimie minérale au Collège de France, en remplacement de Balard.

En 1882, il fut, à l'unanimité, nommé directeur-professeur de l'École de physique et de chimie que la Ville de Paris venait de créer.

Il remplit ces fonctions du Collège de France et de l'École de chimie jusqu'à ses derniers jours.

Schützenberger était membre de l'Académie de médecine depuis 1884 ; en 1887, il fut élu membre de l'Académie des sciences, et cette élection fut la réalisation d'un rêve longtemps caressé : il considérait un fauteuil à l'Institut comme la récompense suprême accordée à la vie d'un savant et, dans la confidence qu'il me faisait de ses pensées intimes, souvent d'une faisait part, avec la réserve et la timidité d'une âme élevée, de cette ardente ambition. Il eut d'ailleurs à subir bien des déceptions, non moins que son élection même, d'être élu avec autant de suffrages s'étaient effacés devant lui. Il en fut de même dans toutes ses autres candidatures : c'est un bel hommage rendu à son mérite et à son caractère.

A côté des travaux de chimie pure exposés dans un nombre considérable de Mémoires, Schützenberger laisse derrière lui des ouvrages dramatiques des plus importants.

Sa première publication date de 1863 : c'est le *Traité de Chimie appliquée à la physiologie et à la pathologie animale*.

En 1867, il a publié, sous les auspices de la Société industrielle de Mulhouse et avec le concours de son Comité de chimie, un *Traité des matières colorantes*, qui comprend leurs applications à la teinture et à l'impression, ainsi que des notices sur les fibres textiles, les épaississants et les mordants. Cet ouvrage, qui valut à son auteur une médaille d'or à l'Exposition universelle de 1867, donne sur ces questions l'exposé complet de nos connaissances à cette époque.

De 1869 à 1875, il a donné un *Traité de Chimie générale* en sept volumes de 700 à 800 pages chacun, comprenant les principaux appareils de recherche aux sciences physiques et aux arts industriels. C'est une œuvre immense, à laquelle il consacrait ses années et ses nuits : elle suffirait, à elle seule, à illustrer le nom d'un savant.

Nous avons encore de lui un volume sur *les Fermentations* et une traduction de l'ouvrage du Dr Brücke sur *les Couleurs au point de vue physique, physiologique, artistique et industriel* (1887).

Il convient enfin de citer ses nombreux Rapports à la Société industrielle de Mulhouse, à la Société d'Encouragement, au Conseil d'hygiène, aux Jurys des Expositions universelles, et une série importante d'articles parus dans le *Dictionnaire* de Wurtz qui sont justement appréciés.

Les fonctions que Schützenberger a successivement remplies dans des postes très divers l'ont entraîné à diriger ses travaux dans des voies multiples ; aussi le voyons-nous s'occuper tout d'abord de questions industrielles, puis de recherches de chimie organique, enfin de travaux de chimie biologique et de chimie minérale. Il était plus particulièrement attiré par les problèmes de la science pure, où il a laissé, de son passage, des traces profondes et semé des idées fécondes, des conceptions originales. Les débuts de sa carrière et l'expérience qu'il avait acquise en Alsace semblaient le prédestiner aux recherches de chimie appliquée ; son nom cependant ne restera attaché à aucune grande découverte industrielle, son esprit philosophique se refusait à diriger ses pensées vers les applications pratiques et, malgré le caractère scientifique qu'elles ont revêtu de nos jours, ces recherches le laissaient presque indifférent.

Travaux de Paul Schützenberger.

RECHERCHES SUR LES MATIÈRES COLORANTES NATURELLES ; NOTES SUR QUELQUES APPLICATIONS INDUSTRIELLES [1].

Mémoire sur les produits pectiques de la racine de garance et sur leur influence dans l'opération du garançage (1863 : *Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse*, t. 27, p. 5).

La racine de garance renferme plusieurs principes gélatineux pectiques, notamment de la pectine et de l'acide pectique. C'est à la présence du pectate de chaux que la garance doit la propriété de retenir une partie de ses matières colorantes, qui ne deviennent libres qu'après un traitement acide.

Mémoire sur la solubilité de la matière colorante de la garance dans l'eau surchauffée (avec M. Mathieu-Plessy : *Bull. Soc. industr.*, t. 27, p. 295).

L'alizarine est peu soluble dans l'eau bouillante : cette solubilité croît rapidement avec l'élévation de la température, notamment au-dessus de 200° C. : à 250° C., 100 p. d'eau dissolvent 3 p. 16 de matière colorante, qui se dépose par le refroidissement en longues aiguilles anhydres.

Ce même procédé a été utilisé en 1861 par Schützenberger (*Bull. Soc. Chim.*, t. 1, p. 18) pour la préparation de la lutéoline, matière colorante de la gaude, qu'il a obtenue ainsi sous forme de cristaux auxquels il a attribué la formule $C_{15}H_{10}O_6,H_2O$.

Recherches sur les matières colorantes de la garance d'Alsace (avec M. H. Schiffert : *Bull. de la Soc. industr.*, t. 34, p. 70).

Ces recherches importantes ont été effectuées avec le produit connu sous le nom de *purpurine commerciale*, qu'Emile Kopp préparait par l'action d'une solution aqueuse d'acide sulfureux sur la poudre de garance : cette solution, additionnée d'acide sulfurique, est chauf-

[1] Cette première série de travaux date presque entièrement du séjour de Schützenberger à Mulhouse.

fée à 35-40° C. et laisse déposer la purpurine commerciale.

Les auteurs ont montré qu'elle est un mélange de purpurine et de trois autres corps qui étaient inconnus avant eux. Voici comment on les isole : Le produit brut est traité par la benzine à 60° C. qui dissout une matière colorante jaune, la xantho-purpurine, isomère de l'alizarine; le résidu est épuisé, à 50° C. par l'alcool à 86 °/₀ ; il cède à ce véhicule une matière orangée qui constitue un hydrate d'alizarine ; après ces deux traitements, la masse ne renferme plus que de la purpurine et de la pseudo-purpurine; on les sépare par l'alcool bouillant dans lequel ce dernier corps est presque insoluble. Les auteurs ont étudié les propriétés de ces quatre colorants ; ils ont réalisé la transformation de la pseudo-purpurine en purpurine (par sublimation ou surchauffe avec de l'alcool, à 180° C.), et celle de la purpurine en xantho-purpurine par l'action des réducteurs. Ils ont de plus préparé les dérivés aminés et alcoylés de ces différents corps. Schützenberger et Schiffert ont préparé les quatre matières colorantes et l'alizarine elle-même à l'état de pureté absolue; ils les ont analysées à maintes reprises et avec un soin tout particulier ; ils leur ont donné les formules qui cadraient le mieux tant avec les résultats de leurs analyses qu'avec l'idée, généralement admise alors, qui rattachait l'alizarine à la série du naphtalène. S'ils avaient pu se dégager de cette idée préconçue, ils auraient sans doute découvert, longtemps avant Graebe et Liebermann, la filiation réelle des colorants de la garance; leurs analyses, en effet, concordent beaucoup mieux avec la composition de dérivés anthracéniques, qu'ils sont en réalité, qu'avec celle de dérivés naphtalèques. Cela est d'autant plus étonnant que Schützenberger hésitait à admettre cette opinion. Dans son *Traité des matières colorantes*, t. 2, p. 53, il dit : « En représentant l'alizarine par la formule $C^{10}H^{6}O^{4}$, on est tenté de considérer avec Laurent et Gerhardt l'acide chloroxynaphtalique comme de l'alizarine monochlorée, d'autant plus que l'acide chloroxynaphtalique offre les caractères d'une matière colorante ; mais d'une part il est très probable que la formule de l'alizarine doit être doublée et écrite $C^{20}H^{12}O^{8}$: d'un autre côté, M. Lauth et moi nous sommes arrivés à remplacer le chlore par de l'hydrogène dans l'acide chloroxynaphtalique et le nouveau corps n'offrait aucune des réactions de la précieuse matière colorante de la garance. »

Schützenberger a fait connaître à la Société d'Encouragement le résultat de ses expériences sur la nature des matières colorantes qui restent définitivement fixées sur les tissus après les opérations de la teinture et de l'avivage; il a montré que seules l'alizarine et la purpurine sont dans ce cas, que seules, par conséquent, elles sont réellement utiles.

Pour compléter la liste des travaux de Schützenberger sur la garance, il y a lieu de mentionner un procédé qu'il a imaginé pour l'extraction des matières colorantes qu'elle renferme ; cet « extrait de garance » a été l'objet d'une exploitation industrielle importante par la maison Meissonnier, de Paris. Son procédé de préparation est resté secret.

Recherches sur l'acide carminique et sur la cochenille dite « ammoniacale » (*Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse*, t. 28, p. 360).

L'acide carminique n'avait jamais été préparé à l'état de pureté. Schützenberger l'a obtenu cristallisé, et en a déterminé la composition qui répond à la formule $C^{9}H^{8}O^{5}$; il admet l'existence de deux variétés de cet acide, différant par de l'oxygène en plus ou en moins.

C'est un acide bibasique, dont il a préparé les sels cristallisés et les éthers.

La cochenille « ammoniacale » est l'amide de l'acide.

Dans un **Mémoire sur l'action de l'ammoniaque sur les matières colorantes naturelles** (avec M. A. Paraf) (*Bull. Soc. industr.*, t. 31, p. 503), il montre que d'une façon générale, les matières colorantes végétales sont susceptibles de fixer de l'ammoniaque avec élimination d'eau pour former des composés azotés de la classe des amides.

Mémoire sur la matière colorante de la graine de Perse (avec M. Bertèche) (*Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse*, t. 35, p. 455).

Les graines de Perse contiennent deux glucosides isomères, rhamnégines α et β qui se distinguent par leur solubilité dans l'eau; leur composition est représentée par la formule $C^{24}H^{28}O^{14}$; elles se dédoublent par ébullition avec l'acide sulfurique étendu en isodulcite (corps isomère de la mannite) et en rhamnétines, matières colorantes jaunes insolubles dans l'eau ; tous ces corps donnent avec l'anhydride acétique des dérivés acétylés.

Mémoire sur la catéchine (avec M. Rack) (*Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse*), t. 34, p. 310.

On l'obtient en traitant le cachou jaune de Bombay, d'abord par l'eau froide pour enlever l'acide cachoutannique, puis par l'eau bouillante qui dissout et laisse déposer par refroidissement de la catéchine cristallisée, impure ; on la purifie en la combinant avec l'acétate de plomb et décomposant le catéchinate de plomb par l'hydrogène sulfuré.

Bien qu'ils aient préparé et analysé divers dérivés de la catéchine, les auteurs hésitent sur sa réelle composition ; ils admettent comme probable la formule $C^{22}H^{22}O^{9}$

Recherches sur les produits de réduction de l'isatine et de l'indigotine (*Bull. Soc. Chim.* (2), t. 4, p. 171). *C. R. Acad. sciences*, t. 85, p. 147.

Par l'action de l'acide iodhydrique d'une densité de 1,7 sur l'isatine, l'auteur a obtenu un corps incolore cristallisé, auquel il a reconnu comme composition $C^{32}H^{24}N^{4}O^{3}$, une matière rouge également cristallisée, à laquelle il a donné le nom d'*isatopurpurine*, et qui renferme $C^{32}H^{28}N^{4}O^{3}$, enfin une matière verte, l'*isatochlorine* $C^{30}H^{25}N^{4}O^{3}$.

Ces trois corps dérivent de 4 molécules d'isatine $C^{8}H^{5}NO^{2}$ avec élimination d'eau.

Par l'action du zinc en poudre sur l'indigo blanc, en présence d'hydrate de baryte à 180° C., on obtient de longues aiguilles jaunes ressemblant à l'anthraquinone.

C'est un produit de condensation de l'indol $C^{8}N^{7}O$; son poids moléculaire correspond à la formule $C^{16}H^{14}O^{2}$; Schützenberger lui a donné le nom d'indoline.

Fabrication du papier (*Bull. Soc. Chim.*, t. 8, p. 460).

Cette invention a pour but de transformer le papier imprimé en une pâte blanche utilisable dans la fabrication du papier blanc. On le traite d'abord par le benzène, le sulfure de carbone, etc., puis par des dissolutions alcalines concentrées; au moyen de lavages convenables, on élimine le noir ou les autres colorants provenant de l'encre d'imprimerie.

Il ne semble pas que ce procédé, qui a donné de bons résultats, ait été suivi d'une exploitation importante.

Emploi de l'hydrosulfite de soude dans le montage des cuves de teinture en bleu solide (en collaboration avec M. Félix de Lalande) (*Bull. Soc. Chim.*, t. 16, p. 182, t. 19, p. 44; t. 20, p. 7).

En chauffant vers 60° C. de l'indigo broyé à l'eau avec une quantité suffisante d'hydrosulfite de soude débarrassé de zinc par de la chaux, on obtient, en quelques instants, une dissolution alcaline très concentrée d'indigo blanc, qu'il suffit de verser en proportions convenables dans la cuve de teinture pour constituer un bain apte à servir à la teinture de la laine et du coton en bleu solide.

On emploie également l'hydrosulfite dans l'impression du coton en bleu.

Ces applications ont reçu un grand développement et rendent des services signalés dans l'industrie de la teinture et de l'impression.

RECHERCHES DE CHIMIE MINÉRALE.

Parmi ces recherches il en est trois qui fixent particulièrement l'attention : toutes les trois ont donné des résultats inattendus et peuvent être considérées comme des travaux de maître : ce sont les découvertes de l'acétate de chlore et de ses congénères, des composés platinocarboniques et phosphoplatiniques, de l'acide hydrosulfureux.

Essais sur la substitution des éléments électronéga-

tifs et de radicaux électronégatifs aux métaux des sels (*Thèse pour le doctorat ès sciences*, 1869.

Recherches sur diverses séries nouvelles de composés platiniques.

Mémoires sur le carbure, l'azoture, l'azotocarbure, l'oxycarbure de silicium (avec M. Colson) (*C. R. Acad. sciences*, 1879-1882).

Recherches sur un nouvel acide oxygéné du soufre, l'acide hydro-sulfureux (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4, t. 20, p. 351).

A côté de ces découvertes importantes, il convient encore de citer, dans les recherches de Schützenberger sur la chimie minérale, quelques travaux d'importance moindre, mais intéressants à des titres divers.

Préparation de l'oxychlorure de carbone (*C. R. Acad. sciences*, t. 66, p. 747).

Notes sur l'allotropie métallique (*C. R. Acad. sciences*, 1er sem. 1878);

Sur la préparation du soufre octaédrique (*C. R. Acad. sciences*, t. 66, p. 746);

Sur les phénomènes qui accompagnent la combustion de mélanges dilués d'oxygène et d'hydrogène (*C. R. Acad. sciences*, 1er sem. 1878);

Sur le dosage du carbone de la fonte (*C. R. Acad. sciences*, 1er sem. 1875);

Sur les acétonitrates de chrome (*C. R. Acad. sciences*, t. 63, p. 814).

RECHERCHES DE CHIMIE ORGANIQUE ET DE CHIMIE BIOLOGIQUE.

Sur les dérivés acétiques des principes hydrocarbonés et des alcools polyvalents (avec M. Naudin) (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4, t. 21, p. 235).

Action de l'iode sur le toluène (*C. R. Acad. sciences*, 2e sem. 1872).

Action du sodium et du potassium sur le benzène à 200° C.

Préparation des carbures saturés.

Recherches sur les carbures d'hydrogène contenus dans le pétrole du Caucase (*C. R. Acad. sciences*, 2e sem. 1880).

Citons encore une note sur l'acide benzulmique, sur la naphtulmine, sur l'action de l'iodure de cyanogène et de l'iode sur la térébenthine (avec M. de Clermont). Ces expériences, d'importance secondaire, le reposaient en quelque sorte du travail considérable auquel il se livrait depuis de longues années et qui constitue l'un de ses principaux titres de gloire : je veux parler de ses Recherches relatives à la constitution des matières azotées de l'organisme animal, matières albuminoïdes et protéiques (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5, t. 16. — *C. R. de l'Acad. des sciences*, t. 80, p. 232; t. 81, p. 1108 et 1191; t. 82, p. 262; t. 84, p. 124, t. 115, p. 208 et 764; t. 112, p. 198. — *Revue scientifique*, 2e sem. 1886, p. 97).

Elles avaient été précédées de ses Études sur la respiration des végétaux aquatiques à feuilles vertes (avec le Dr Quinquaud) (*C. R. Acad. sciences*, 2e sem. 1873; elles étaient menées de front avec ses Recherches sur la levure de bière (*C. R. Acad. sciences*, 1re sem. 1874, 1re et 2e sem. 1879, 1re sem. 1884).

Le travail de Schützenberger sur la constitution des matières albuminoïdes et protéiques est une œuvre colossale, digne de toute notre admiration, non seulement pour la sagacité et la patience qu'elle met en relief chez cet habile opérateur, mais encore pour les résultats qu'il a obtenus et qui ont fixé définitivement nos vues sur un sujet des plus difficiles à aborder.

Les conséquences ne s'en sont pas fait attendre longtemps; chacun se rappelle les synthèses de M. Grimaux qui, se basant sur les travaux de Schützenberger, a réalisé la préparation de colloïdes organiques azotés par l'action de l'urée sur l'anhydride aspartique et de l'ammoniaque sur l'anhydride aminobenzoïque.

Schützenberger lui-même a fait plus récemment une synthèse d'albuminoïdes en traitant par l'anhydride phosphorique le produit brut de l'action de la baryte sur l'albumine. Il a ainsi obtenu un corps colloïdal qui possède les principales propriétés des peptones.

151

L'HYDROSULFITE ÉLECTROLYTIQUE

Par M. André DUBOSC.

L'hydrosulfite de sodium, bien que découvert il y a près d'une trentaine d'années par Schützenberger, n'a point donné encore tout ce que l'on était en droit d'attendre de lui : ses éminentes propriétés réductrices n'ont point été utilisées, comme on pouvait l'espérer, et même dans la préparation des cuves à l'indigo il n'est point arrivé à supplanter les sels de protoxyde de fer. La facilité avec laquelle il réduit en leucobases la plupart des couleurs artificielles entrées aujourd'hui dans la pratique courante devrait cependant attirer sur lui l'attention des chimistes. Ne serait-ce, par exemple, que pour le rouge de paranitraniline, si difficile à réduire! Il est certain, comme le faisait justement observer notre collègue et ami M. Blondel, que l'hydrosulfite de sodium additionné de glycérine ou d'autres solvants appropriés permettrait de ronger aisément cette couleur.

Le dédain dans lequel a été tenu jusqu'à présent ce corps intéressant tient, croyons-nous, un peu, aux difficultés relatives de la préparation et à la faible richesse en produit réel, SO^2NaH de la solution de bisulfite de sodium traitée par le zinc en poudre.

En effet, si on se reporte à l'équation de formation

$$3SO^3NaH + Zn = SO^2ZnSO^2Na^2 + SO^2NaH + H^2O$$

on voit qu'il faut mettre en jeu trois molécules de bisulfite de sodium pour obtenir une molécule d'hydrosulfite : la formation de sulfite double de zinc et de sodium dont on se débarrasse par un traitement à la chaux, donne enfin un mélange inactif, au point de vue réducteur, de sulfite de calcium et de sodium. Les boues de précipitation sont volumineuses, il faut les filtrer, elles se filtrent fort mal, et pendant cette opération, une sensible quantité de l'hydrosulfite obtenu s'oxyde et retourne à l'état de sulfite.

Pratiquement, on peut estimer que l'on n'obtient guère plus de 20 % de l'hydrosulfite produit, et ce, dans un état d'impureté fort grand.

Il est probable que si une méthode d'obtention de l'hydrosulfite de sodium plus pratique que la méthode chimique, utilisant de façon complète le bisulfite mis en jeu, ne laissant pas de résidus, évitant toute manipulation à l'air

libre du produit obtenu, existait ; ce corps très intéressant serait entré bien plus avant dans la pratique.

Cette méthode existe cependant depuis de longues années, et elle est le résultat des longs et patients travaux de Guéroult sur l'électrolyse de l'acide sulfureux et des sulfites : c'est la méthode électrolytique qui permet de transformer complètement, sans perte et sans résidu aucun en hydrosulfite de sodium, tout le bisulfite de sodium soumis à l'action du courant.

Dans un vase rempli d'une dissolution de bisulfite alcalin, plongeons deux électrodes reliées à une source d'électricité ; à la cathode il se produira de l'hydrosulfite de sodium, selon la formule suivante :

$$SO^3NaH + H^2 = SO^2NaH + H^2O$$

tandis qu'à l'anode, centre d'oxydation, il se produira du sulfate.

Si nous séparons les deux électrodes par un cloisonnement aucun mélange entre les deux corps obtenus électrolytiquement n'étant plus possible, nous obtiendrons, jusqu'à transformation complète du bisulfite en circuit, de l'hydrosulfite au pôle négatif. Nous pourrons même utiliser l'oxygène produit à l'anode de façon plus heureuse qu'à la transformation du bisulfite en sulfate : il suffira de remplacer ce produit par un autre demandant pour entrer dans le circuit une force électromotrice sensiblement égale au bisulfite, comme le chlorure ferreux, les sulfates de potassium ou d'ammonium, par exemple à l'anode, ils se transformeront soit en chlorure ferrique, soit en persulfates potassique ou ammonique.

Ces derniers corps, dans une manufacture de toiles peintes, seront fort intéressants à produire, car leurs actions d'oxydation, certaines de leurs propriétés spéciales, les désignent comme d'heureux substituts des chlorates.

La transformation du bisulfite en hydrosulfite se fera sans bien grands frais : il est d'ailleurs facile de calculer quelle dépense demandera, par exemple, la préparation d'un kilog. d'hydrosulfite de sodium SO^2NaH par voie électrolytique.

La chaleur de combinaison du bisulfite de sodium étant de 94 calories, d'après l'équation de Joule, il entrera donc en décomposition électrolytique sous une différence de potentiel de 3 volts 9 ; pratiquement avec la résistance des conducteurs, des électrodes, du cloisonnement et des électrolytes, sous une différence de potentiel de 5 volts.

Nous avons vu d'autre part que pour transformer une molécule de bisulfite de sodium en hydrosulfite, il nous fallait deux molécules d'hydrogène ; or, on sait que l'ampère-heure donne 0 gr. 037 d'H.

On peut déduire de ces données que l'ampère-heure donnera environ 1 gr. 6 d'hydrosulfite de sodium SO^2NaH.

Pour obtenir 1000 gr., il faudra donc 625 ampère-heures sous la différence de potentiel de 5 volts, ce qui correspond à 3,125 watts ou 4 chevaux 2 dixièmes-heures.

Pour arriver à ce résultat, on peut, soit utiliser le courant d'une dynamo à bas voltage, soit le courant habituel d'éclairage, en ayant soin de monter en tension les appareils où se produit l'hydrosulfite. La différence de potentiel pour la décomposition du bisulfite étant 5, si le courant arrive sous un voltage de 110, il faudra monter en tension au nombre d'appareils de 110 : 5, soit 22.

L'appareil conçu par Villon et formé d'une série de cellules formant électrolyseur est fort bien conçu pour utiliser le courant sous quelque voltage qu'il arrive. Chaque cellule forme un électrolyseur composé de deux alvéoles, l'un en fonte, l'autre en zinc, et séparés par une toile d'amiante formant cloisonnement ; dans la demi-cellule positive circule du protochlorure de fer, et dans la négative une dissolution de bisulfite. Les demi-cellules positives sont reliées entre elles par un dispositif de tuyautage permettant un passage constant de liquide, évitant ainsi tout dépôt : il en est de même des négatives. Des réservoirs de distribution placés en hauteur assurent l'alimentation des demi-cellules : la circulation des liquides a lieu en sens inverse du cheminement de l'électricité, elle est réglée de telle sorte que les produits arrivent complètement transformés à la dernière cellule.

L'hydrosulfite formé est recueilli sous une couche d'huile empêchant tout contact avec l'air.

On pourrait aussi appliquer à cette préparation le grand voltamètre du commandant Renard, en ayant soin de le fermer de façon complète, et si on en monte plusieurs en tension, d'y assurer, soit par gravitation, soit à l'aide de pompes, une circulation aussi active que possible.

Il est bon d'y remplacer le vase intérieur en tôle perforée, sur lequel se ficèle le sac d'amiante faisant cloisonnement, par un vase en zinc.

D'après ce que nous venons d'exposer, l'obtention d'hydrosulfite de sodium pur et à un prix très abordable est facile dans toutes les usines où se trouve installé l'éclairage électrique : espérons que ces quelques renseignements décideront quelques chimistes aventureux à tenter l'aventure et à préparer désormais l'hydrosulfite de sodium électrolytique.

Il est encore un autre procédé très sommaire et peu coûteux qui est employable quand on a, en mains, soit une dynamo à faible différence de potentiel, soit un transformateur de courant. L'appareil est constitué tout simplement par une cuve en sapin, divisée en deux compartiments par une cloison poreuse, soit en terre de pipe, soit en carton d'amiante ; l'un des compartiments contient les électrodes négatives en zinc ou en charbon qui plongent dans environ 300 lit. de bisulfite à 35° B. ; les électrodes positives de

charbon plongent dans de l'acide sulfurique étendu de dix fois son poids d'eau. La cuve est hermétiquement fermée à l'aide d'un couvercle métallique muni d'un joint et de vis serrantes. On laisse passer le courant jusqu'à transformation complète du bisulfite en hydrosulfite de sodium, ce qui demande environ 350 chevaux-heure. Avec de la force d'eau ou du charbon à bon marché, 20 francs la tonne par exemple, la transformation du bisulfite en hydrosulfite ne coûte pas plus de 2 francs par 100 kilog.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 21 janvier 1898.*

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. Jean Reber, Gustave Benner, Émile Blondel, André Dubosc, Gascard père, Hoffmann, O. Joseph, Knieder, René Kœchlin, Kohn, Lailler père, G.-A. Le Roy, Maurice Lecœur, Léon Monet, Osterberger, Ostrowski, Piequet, Rhem, Rivage, Henri Schultz.

Au début de la séance, M. Jean Reber, président, prononce l'allocution suivante :

« Avant de commencer les travaux de notre ordre du jour, permettez, messieurs, à votre vieux président d'exprimer, en notre nom à tous, les sentiments de profond regret que la mort de M. Horace Kœchlin a causés à tous ses collègues et amis.

« Nous perdons en lui un collègue dont le savoir, qui s'est manifesté par tant de travaux et de découvertes de la plus haute importance, n'était égalé que par sa bonté et son obligeance à toute épreuve.

« Ceux qui l'ont connu l'ont vu jusqu'au dernier jour bienveillant pour tous, prodiguant sans compter les trésors de son puissant cerveau, allant lui-même au-devant des mille difficultés que rencontre sur sa route celui que l'expérience n'a pas encore mûri, guidant toujours dans la bonne voie tous ceux qui s'adressaient à lui. Il n'est pas de contrée où la nouvelle de sa mort ne rencontre un écho douloureux.

« Puisse sa veuve désolée trouver un adoucissement dans son deuil en voyant combien il est partagé ? Puissent ses fils marcher sur les traces du meilleur des pères, et devenir un jour des hommes comparables à celui que nous avons perdu ! »

Le comité applaudit chaleureusement les paroles émues de son vénéré président, et charge son secrétaire de préparer, pour le *Bulletin*, une notice sur la vie et les travaux d'Horace Kœchlin.

Le bureau de la Société a transmis au comité de chimie neuf plis cachetés ouverts en séance générale ; ils sont examinés et sont l'objet des décisions suivantes :

156. Eug. Speckel Dietz. *Bleu rongeant sur fond rouge.* Dépôt aux archives.

159. J.-R. Geigy. *Nouvelles matières colorantes azoïques, teignant le coton sans mordant.* Insertion au *Bulletin*.

160. Rosenstiehl et Poirrier. *Matières colorantes azoïques dérivées de l'acide orthonitrobenzoïque.* Insertion au *Bulletin*.

161. Noelting, Rosenstiehl et Poirrier. *Préparation de matières colorantes dérivées de l' « azyline » et ses homologues simples et mixtes, et des produits de condensation des alcaloïdes nitrés.* Insertion au *Bulletin*.

162. Rosenstiehl et Poirrier. *Préparation de matières colorantes dérivées de la benzoïne et du benzile.* Insertion au *Bulletin*.

169. Ch. Collin et G. Serracin. *Noir d'aniline inverdissable sur toutes fibres.* Insertion au *Bulletin*.

173. Poirrier, Noelting et Rosenstiehl. *Préparation de matières colorantes azoïques au moyen de l'acide nitrométaxylène sulfoné.* Insertion au *Bulletin*.

174. Poirrier, Noelting et Rosenstiehl. *Préparation de la diphénine et des matières colorantes azoïques qui en dérivent.* Insertion au *Bulletin*.

409. Dr Joseph Langer. *Réserve sous rouge de paranitraniline.* Le comité nomme une commission pour examiner s'il y a lieu de publier dans le *Bulletin* le contenu du pli avec deux échantillons imprimés proposés par l'auteur.

M. Émile Blondel donne lecture d'une note sur l'essai des matières colorantes au point de vue de la solidité emploi de l'hydrosulfite de soude alcalin. Le comité remercie M. Blondel de sa communication ; il en demande la lecture en séance générale et l'impression au *Bulletin*, avec un tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur, et de 50 exemplaires pour le comité de chimie.

La *Revue de physique et de chimie* demande l'échange avec notre *Bulletin*. Le comité de chimie accepte avec plaisir cette proposition, qu'il prie la Société de ratifier.

M. Hérubel fils demande à concourir pour le prix LXXVIII (Introduction d'une industrie nouvelle) pour sa fabrique de caoutchouc. Le comité est d'avis que le prix ne peut être décerné cette année, la demande ayant été présentée après la clôture du concours ; mais pour donner satisfaction au postulant en ce qui concerne la prise de date, il nomme une commission de cinq membres pour établir la question de priorité.

La commission chargée d'examiner le produit proposé au concours pour le prix VII, dépose ses conclusions qui sont adoptées.

Il est ensuite procédé aux élections du bureau du comité. Sont nommés :

Président	M. Jean Reber ;
Vice-président	M. Émile Blondel ;
Secrétaire	M. O. Piequet ;
Secrétaire adjoint	M. Faure-Biguet ;
Délégué au règlement	M. H. Wallon ;
— *aux prix*	M. F. Rhem ;
— *à la publicité*	M. Ch. Benner ;

L'ordre du jour n'ayant pu être épuisé, on décide qu'une séance extraordinaire aura lieu le vendredi 28 janvier.

La séance est levée à 7 heures et demie.

Séance extraordinaire du 28 janvier 1898.

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. Jean Reber, Émile Blondel, Buguet, André Dubosc, Faure-Biguet, Gascard père, Kien, René Kœchlin, Lailler père, Maurice Lecœur, Piequet, Charles Reber, Rivage, Henri Schultz.

Absents et excusés : MM. H. Courtonne et Léon Monet.

M. Joseph, chargé de résumer pour le *Bulletin* la

notice nécrologique de M. Gautier sur Paul Schützenberger, propose de citer *in extenso* les principaux passages de ce travail, qui ne pourrait que perdre à être transformé.

L'ordre du jour appelle l'examen du programme des prix. Le prix X est modifié, le prix XVII est supprimé, et le comité charge son secrétaire de refaire le classement général de manière à grouper d'une façon méthodique les différents prix relatifs à la chimie.

La séance est levée à 6 heures trois quarts.

BIBLIOGRAPHIE

Agenda du chimiste pour 1898. 1 vol. cartonné de 532 pages, chez Hachette et Cie, Paris. — La 22e édition de l'*Agenda du chimiste* vient de paraître. Les nombreux documents mathématiques, physiques et chimiques qu'il renferme sont très importants, indispensables même au chimiste qui s'occupe de science pure ou d'industrie. Un classement méthodique et une table alphabétique bien faite permettent de trouver facilement le renseignement désiré.

L'édition de 1898 renferme un beau portrait de notre regretté collaborateur, Paul Schützenberger et une notice intéressante sur cet éminent savant par M. Ch. Lauth (1).

A signaler encore, dans le supplément, l'*Analyse qualitative des principales matières colorantes artificielles* par M. Auger et un article sur les *Lois de l'électrochimie* par M. Henri Chaumat.

L'utilité de l'*Agenda du chimiste* est trop connue pour qu'il soit nécessaire d'y insister à nouveau.

C'est un petit livre indispensable à tout laboratoire.

REVUE DES JOURNAUX FRANÇAIS ET ÉTRANGERS

Par MM. DEMONGET et VAN CAULAERT.

JOURNAUX FRANÇAIS

Enlevages colorés (par teinture) obtenus sur mordant de tannin rougé à l'aluminate de soude, par M. Aug. Romann (1). — On peut produire, sur tannin, des enlevages de différentes couleurs, en opérant de la manière suivante :

Foularder le tissu en mordant tannin 10 à 20 grammes par litre, suivant la nuance du fonds que l'on veut obtenir. Passer en émétique, laver, sécher et imprimer une couleur à l'aluminate de soude. Passer en vapeur en appareil Mather et Plat, 3' à 80° C. Dégommer en sel ammoniac, laver et teindre.

1° Teindre à 40° C., en couleur d'aniline, par exemple en bleu méthylène, violet d'aniline, auramine, safranine, vert méthylène, etc., etc.; après teinture, donner une eau bouillante ou un passage en son, si le blanc n'est pas parfait.

2° Teindre le mordant d'alumine en alizarine (rouge, jaune, orangé), graine de Perse, quercitron ou en toutes autres matières colorantes tirant sur alumine.

Après cette dernière teinture, savonner légèrement. Pour certaines nuances, il est préférable de préparer le tissu en bain blanc (sulforicinate additionné d'acide citrique), vaporiser, laver et savonner.

Puce azoïque pour fonds enluminés par enlevage, par M. Dosne (2). — Quand on se sert de matières azoïques insolubles développées sur la fibre préparée en β-naphtol, il est fort difficile d'obtenir un puce égal et foncé.

La paranitraniline égalise parfaitement bien au développement, mais ne peut donner qu'un havane par virage avec les sels de cuivre alcalins.

La tolidine et la benzidine égalisent mal et se rongent imparfaitement.

Par contre, si au β-naphtol alcalin on ajoute de l'aminonaphtol (la marque *BD* de Cassella, par exemple), on obtient un excellent puce qui égalise très bien en se développant en paranitraniline, et faisant suivre le développement d'un virage cuivrique.

La nuance ainsi obtenue se ronge également bien avec les azorongeants.

Voici les recettes qui me servent à la fabrication de cet article.

Préparer le tissu avec :

350 gr. β-naphtol,
150 gr. aminonaphtol *BD* de Cassella,
1750 gr. soude caustique,
12500 gr. eau.

Développer en diazo de la paranitraniline à la manière ordinaire, puis virer au bouillon en :

500 gr. chlorure de cuivre à 40° B.
600 gr. soude caustique à 40° B.
250 gr. acide tartrique,
200 gr. glycérine.
} 1 partie avec 10 parties d'eau.

Quant aux rongeants, je me sers de l'azorongeant blanc fabriqué par les Farbwerke Hœchst, d'après les données de M. H. Schmid, auquel j'ajoute :

Pour le rose, de la rhodamine.
— le jaune, de l'auramine.
— le vert, du vert brillant.
— le gris, du gris méthylène.
— le bleu, du bleu Victoria.
} 40 gr., + 60 gr. tannin avec 1 lit. d'azorongeant blanc de Hœchst, épaissi avec 30 gr. d'amidon blanc et 30 gr. amidon grillé par litre.

le tout pouvant être imprimé avec du noir d'aniline, d'autant plus qu'une oxydation énergique à l'ageing-room est indispensable pour les faire agir.

Dans la préparation du tissu, on peut ajouter des sels d'antimoine ; ils ne nuisent en rien au résultat final.

(1) Pli cacheté déposé par MM. Frères Kœchlin le 3 mars 1893 et ouvert le 25 novembre 1896 (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, déc. 1897, p. 406).

(2) Pli cacheté déposé par M. Dosne le 17 mai 1897 et ouvert le 30 juin 1897 (*loc. cit.*, p. 408).

(1) Voy. cette *Revue*, p. 107.

Rapport sur le procédé ci-dessus, par M. Henri Schmid. — Les aminonaphtols *BD* et *3B* de Cassella, copulés avec la paranitraniline diazotée, produisent une couleur noire qui est employée en impression. Ainsi, on réalise des dessins noirs sur fond rouge en imprimant sur tissu préparé en β-naphtol une couleur à l'aminonaphtol, et en développant en bain de chlorure de diazonitrobenzène.

M. Dosne a eu l'idée d'appliquer ce fait à la teinture en *puce uni*, en préparant le tissu en un mélange de β-naphtol et d'aminonaphtol, ce dernier en dose convenablement réduite pour engendrer du puce par mélange du noir au rouge, et en passant en nitraniline diazotée ; en outre, il a fait l'observation intéressante que ce puce complexe est rongé par voie directe moyennant l'azorongeant de Meister, Lucius et Brüning, en suivant le mode opératoire employé pour l'enlevage sur rouge paranitraniline. Les données de M. Dosne sont exactes; on obtient de la manière indiquée des tons bruns moyens qu'on peut foncer par cuivrage subséquent ; on arrive à un enlevage blanc satisfaisant en imprimant l'azorongeant, en étendant, une nuit, à 35-40° C. et en passant au petit Mather-Platt. Pour l'enluminage polychrome, M. Dosne ajoute des couleurs d'aniline et de tannin au blanc de l'azorongeant; il serait peut-être préférable de se servir de la graine de Perse pour le jaune, de la phénocyanine pour le bleu et d'un mélange des deux pour le vert, qu'on ajouterait à l'azorongeant.

L'article de M. Dosne constitue donc le premier puce azoïque enluminé par enlevage direct, et il offre, sous ce rapport, un intérêt indéniable.

Puce azoïque, pour fond, par conversion du rouge de paranitraniline au moyen du noir d'aniline, et permettant l'enlevage rouge associé à d'autres enlevages à l'azorongeant, par M. Henri Schmid (1). — Les puces, par diazotation, employés jusqu'à présent et enluminés par voie de réserve, sont encore loin de nous satisfaire complètement. Par exemple ceux résultant d'un mélange de β et d'α-naphtol ne jouissent pas de toute la régularité et solidité voulues ; il en est de même pour les puces faits avec le β-naphtol seul, et un mélange de benzidine ou tolidine et de naphtylamine, qui sont moins solides que le bordeaux à la naphtylamine et plus chers que celui-ci.

Dans ces conditions, il n'est peut-être pas sans intérêt de mentionner encore un moyen simple pour donner naissance à un puce plus solide que tous ceux énumérés ci dessus. On part du rouge de paranitraniline terminé qu'on foularde en noir d'aniline vapeur au prussiate, coupé convenablement, et on passe au petit Mather-Platt; on obtient ainsi des nuances puce, bistre, brun, etc., très corsées, vives et intenses qui, provenant d'une superposition ou d'un mélange de la plus solide des couleurs azoïques insolubles et de noir d'aniline, offrent toutes les garanties d'une grande résistance. Ce qui augmente encore la valeur de ce nouveau puce, c'est qu'il se laisse également enluminer par enlevage direct. A cet effet, on n'a qu'à imprimer sur le rouge paranitraniline, plaqué en noir vapeur au prussiate, le blanc et les autres couleurs composées ainsi que l'azorongeant, et à passer au petit Mather-Platt; le caractère réducteur de l'azorongeant est assez énergique pour permettre de réserver le noir d'aniline tout en détruisant le rouge para; on obtient du blanc qu'il est facile de débarrasser des dernières traces de bleu de Prusse resté comme résidu du noir vapeur. Le fond mixte lui-même apporte, du reste, un élément ultérieur d'enluminage : le *rouge*; en effet, en imprimant à côté du blanc une couleur à l'acétate de soude, on aura un effet à trois couleurs : *blanc et rouge sur fond puce*. Le bleu pourra s'obtenir comme celui sur rouge para, à l'aide de la phénocyanine, etc.

Ce nouveau puce, relativement bon marché, bon teint et facile à enluminer, pourra certainement trouver un emploi utile dans l'industrie des toiles peintes.

Le tissu est passé à la manière ordinaire, en β-naphtol *B* à 25 gr. par litre, séché et teint avec 14 gr. de paranitraniline par litre, ensuite lavé et savonné. Après le séchage, on foularde en bain coupé de noir d'aniline vapeur au prussiate, on sèche à la hot-flue et on imprime les couleurs enlevage. Ensuite on vaporise 10 minutes sans pression, on passe en acide muriatique dilué et tiède et on finit par savonner pour enlever les traces de bleu de Prusse qui peuvent s'être formées. Il importe d'insister sur le traitement acide pour bien débarrasser le blanc de l'étain qui s'y est fixé, afin que plus tard les émanations sulfhydriques ne puissent pas affecter ce blanc en le jaunissant.

Bain de noir d'aniline

2 k. 800 sel d'aniline,
0 k. 200 huile d'aniline,
12 lit. 500 eau,
2 k. 500 adragante 60 gr./1 lit.

1 k. chlorate de soude,
12 lit. eau,

1 k. 800 prussiate jaune,
16 lit. eau.

Mélanger avant l'emploi et amener à 50 litres.

Couleurs d'enlevage

Blanc : 10 k. azorongeant *PN* Farbwerke Hoechst.
0 k. 500 amidon blanc en poudre fine,
0 k. 300 british gum.

Rouge : 3 k. acétate de soude crist.,
7 lit. eau,
10 k. adragante 60 gr./1 lit.

162 **JOURNAUX ALLEMANDS**

Par MM. DEMONGET et VAN CAULAERT.

Mercerisage et déformation du coton par la soude. — M. E. Hanausek, dans le *Polyt. Journal de Dingler*, **306**, p. 19, fait un court exposé des différents procédés préconisés pour obtenir des imitations de soie (1), puis il examine les résultats de ses recherches microscopique et microchimique avec le coton mercerisé à l'état tendu, d'après le procédé de Thomas et Prévost.

L'aspect microscopique du coton mercerisé est typique et tout différent de celui du coton non préparé (2).

Les fibres de coton mercerisé apparaissent le plus souvent allongées, lissées et tortillées en forme de tire-bouchon par petites places seulement ou même

(1) *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, déc. 1897, p. 411.

(1) Voy. *Rev. des mat. color.*, t. 1, 1897, p. 88, 127, 196, 228, 291, 357.

(2) Voy. *Rev. des mat. color.*, t. 1, p. 298, fig. 65 à 67.

pas du tout; comme aspect général ils sont massifs, noueux ou boursouflés mais non gonflés en forme circulaire. Les filaments qui sont tordus en tire-bouchon réfléchissent beaucoup la lumière et sont, histologiquement, peu altérés. Les filaments des parties extérieures du fil présentent, par suite de la plus grande torsion, des plis en longueur, les filaments à l'intérieur ont fréquemment des plis d'écrasement dans la largeur (fig. 51 à 53).

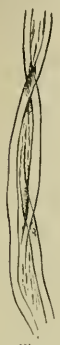


Fig. 51. Coton naturel.

Fig. 52. Coton mercerisé.

Fig. 53. Coton incomplètement mercerisé.

La surface des filaments laisse fréquemment percevoir une raie double intermédiaire et une granulation. La partie épidermique est, le plus souvent, tout à fait altérée. Le brillant des filaments s'étend sur un très grand espace, puis est de nouveau à peine distinct sous forme de raie mince ou de ligne forcée, ou bien encore elle disparaît complètement. Les parties les plus brillantes sont fréquemment remplies d'une masse granulée. Aucun des différents phénomènes propres au coton ordinaire ne se produit pour la lumière polarisée. La largeur des filaments varie entre 20-37 millimètres ; au milieu elle est de 25 millimètres.

La solidité des fils mercerisés à été éprouvée avec l'appareil de Tecla ; on leur a trouvé une plus grande résistance à la traction (1).

Fig. 54. Fig. 55.
Coton mercerisé traité par une solution ammoniacale de cuivre.

Au point de vue microscopique, le coton mercerisé présente quelques phénomènes remarquables. Si ce coton est introduit dans une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, il se produit un fort gonflement et ces filaments qui n'étaient pas brillants le deviennent beaucoup. Mais le gonflement ne présente pas la forme circulaire connue, ni rétrécissement par places du filament ordinaire ; il ne se produit aucune boursouflure plissée et extérieurement aucune séparation de fragments de l'épiderme (fig. 54 et 55).

La fibre montre en longueur un brillant changeant, correspondant à la torsion primitive en tire-bouchon du filament; les extrémités sont enflées en forme d'entonnoir. D'autres filaments ont aussi de nouveau, après le gonflement, un brillant interrompu. La paroi des filaments possède quelquefois une raie mince.

L'iodure de potassium iodé et l'acide sulfurique teignent en bleu, l'acide chromique et l'acide chlorhydrique ne produisent pas de changement notable.

Les filaments de coton nitré (coton-poudre) sont à parois épaisses, à bande lumineuse étroite ou absolument sans lumière. Leur solidité et élasticité sont inférieures à celles du coton qui n'a pas subi de changement, ce qui peut être attribué à l'existence de déformations des filaments. L'iodure de potassium iodé et l'acide sulfurique teignent le coton-poudre du jaune au brun et 70 % d'acide sulfurique n'amènent aucun changement.

Il était intéressant de connaître, pour la pratique du mercerisage, si le brillant soyeux n'aurait pas à souffrir des influences atmosphériques, notamment de l'air humide. A cet effet, on a laissé pendant longtemps du coton mercerisé dans de l'eau froide; les fils, soit qu'ils fussent séchés lentement ou rapidement, conservèrent leur brillant soyeux et les fils blancs leur toucher craquant.

La dépense pour mercériser le coton est très minime ; elle s'élève à 2 m. (2 fr. 50) pour 1 k. de coton.

Enfin cette imitation de soie a aussi sa signification politique douanière. L'importation dans quelques pays de tissus avec des fils à effets de soie est soumise à des droits plus élevés; avec les fils d'imitation de soie cette taxe disparaîtrait.

La Farber-Zeitung du 15 janvier 1898, p. 23, fait suivre l'analyse du travail ci-dessus de quelques réflexions :

En ce qui concerne le toucher craquant que doit posséder, suivant Hanausek, le coton mercerisé d'après le procédé de Thomas et Prévost, nous ferons remarquer que ce toucher n'est pas particulier à la fibre même mercerisée à l'état tendu, mais qu'il n'est provoqué que par une opération spéciale : le traitement du coton par l'acide sébacique.

En outre, les filaments tordus en forme de tire-bouchon, qui, d'après Hanausek, se rencontrent isolément, disparaissent presque complètement dans un coton bien mercerisé, c'est-à-dire lorsque le coton est convenablement humecté avant le mercerisage de manière qu'il ne reste plus, entre les fibres, de grandes quantités d'air qui empêcheraient naturellement l'action de la soude caustique de se produire à certains endroits de la fibre.

A. Buntrock a établi d'une façon précise dans quelle proportion la solidité du coton mercerisé à l'état tendu se trouvait augmentée. Elle est d'environ 35 % vis-à-vis du coton ordinaire, tandis que la fibre mercerisée sans tension a une solidité de 68 % plus forte que celle du coton non mercerisé (1).

Quant à savoir jusqu'à quel point le coton-soie est durable, la pratique ne nous l'a pas encore appris d'une manière concluante : par contre on se plaint beaucoup que la fibre ait un certain cassant qui se manifeste surtout d'une gênante façon dans la préparation des étoffes pour doublure.

Enfin, en ce qui concerne le prix du mercerisage, nous ne sommes pas de l'avis de l'auteur ; ce prix est loin d'être minime, car un enchérissement

(1) Voy. *Rev. des mat. color.*, t. 1, 1897, p. 297.

(1) Voy. *Rev. des mat. color.*, t. 1, 1897, p. 299.

de 2 m. par k. de coton rend l'emploi du coton-soie impossible dans beaucoup de cas.

L'économie réalisable sur les droits d'entrée du coton-soie est très importante; nous nous proposons d'y revenir à l'occasion.

Enlevage alcalin sur rouge de paranitraniline, par M. C. Grosner (1). — Le rouge de *p.*-nitraniline teint est imprégné d'une forte solution de glucose et rongé par impression de soude caustique, épaissie à l'amidon de maïs, en passant au Mather-Platt. Il est bon d'ajouter de l'hydrate d'oxyde d'étain au rongeant alcalin. Après vaporisage, les parties rongées apparaissent gris bleu; elles deviennent d'un blanc pur par un passage dans une solution très faible d'acide chromique (où il faut éviter la formation de l'oxycellulose).

On peut imiter l'article Schlieper, en rongeant le rouge de *p.*-nitraniline et l'indigo, et on obtient, également de la même manière l'article connu rouge bleu. Tandis que pour le procédé de Schlieper, le glucose et l'alcali servent exclusivement à la réduction de l'indigo, dans la nouvelle méthode ils réduisent l'indigo et le rouge de *p.*-nitraniline. Les solutions de plomb alcalines donnent, sur du rouge de *p.*-nitraniline préparé au glucose, vaporisé et chromé, des enlevages jaunes.

Influence de la constitution de quelques colorants sur leurs propriétés tinctoriales, par le Dr Albert Liebmann (Chemiker-Zeitung, t. 22, 1898, p. 35). — En préparant quelques colorants azoïques dérivés des dioxynaphtalènes, j'ai fait quelques observations qui m'ont paru assez intéressantes pour les compléter par divers essais, exécutés dans un ordre systématique. Dans le cours de ces essais, j'ai obtenu des colorants monoazoïques dérivés de l'ac. *p.*-aminosalicylique H^2N (COOH, OH) par copulation de son diazoïque avec l'α- et β-naphtol, les **1.5**-, **1.8**-, **1.7**-, **1.2**-, **2.7**-, **2.6**- et **2.3**-dioxynaphtalènes; puis les colorants dérivés de l'ac. *m.*-aminobenzoïque avec l'α- et β-naphtol, les **1.5**-, **1.8**-, **1.7**-, **1.2**-, **2.7**- et **2.3**-dioxynaphtalènes et aux dérivés du *p.*-aminophénol avec les mêmes composants.

Les colorants contenant le **1.2**-dioxynaphtalène furent copulés, d'après la méthode de Witt (1), en solution acétique; pour tous les autres, l'action des diazoïques sur les naphtols et les dioxynaphtalènes (en solution alcaline) s'effectua sans difficultés.

Avec tous ces colorants, j'ai teint, dans les mêmes conditions, des écheveaux de laine pesant chacun 5 gr. (avec 0,1 gr. de colorant, soit 2 %), puis, de la même façon, de la laine mordancée en brichromate acide tartrique et colorée faiblement en vert. J'ai fait ensuite des teintes, également avec 2 % de colorant, sur tissu de coton mordancé au chrome, en mettant le colorant, dissous au moyen d'alcali, dans le bain de teinture chaud et en neutralisant aussi exactement que possible avec de l'ac. acétique.

Le tableau qui suit comprend tous les colorants obtenus, avec indication des nuances qu'ils ont donné sur laine. Il ne faut pas prendre à la lettre ces désignations de couleurs que j'ai établies successivement par comparaison avec la nuance suivant immédiatement. Je suis également arrivé, pour les tons les plus dissemblables entre eux, à des appellations qui peuvent avoir quelque prétention d'exactitude.

		Ac. *p.*-aminosalicylique.		Ac. *p.*-aminobenzoïque.		*p.*-aminophénol.	
	α-naphtol	Orangé brun.	Brun foncé.	Orangé rouge clair.	Orangé rouge clair.	Orangé brun foncé.	Orangé brun foncé.
Dioxynaphtalène	**1.5** (α_1, α_3).....	Brun sale.	Brun très foncé.	Rouge brun mat.	Rouge brun mat	Bordeaux brunâtre.	Bordeaux brunâtre.
	1.8 (α_1, α_4).....	Brun.	Noir bleu.	Brun rouge.	Brun foncé.	Lilas sale.	Violet gris foncé.
	1.7 (α_1, β_1).....	Brun rougeâtre.	Brun foncé rouge.	Orangé.	Orangé.	Brun jaune mat.	Brun jaune mat.
	1.2 (α_1, β_1).. ...	Brun rouge.	Noir brun.	Rouge jaune mat.	Violet.	Brun clair sale.	Gris foncé.
	2.7 (β_1, β_4).....	Rouge orange.	Rouge brun.	Brun jaune.	Brun jaune.	Terracotta.	Terracotta.
	2.6 (β_1, β_3).....	Rouge cerise mat.	Bordeaux brunâtre.	—	—	—	—
	2.3 (β_1, β_2).....	Bordeaux.	Noir violet.	Brun clair.	Brun rouge mat.	Rouge brun mat.	Brun noir.
	β-naphtol.....	Orangé rouge.	Brun rouge foncé.	Orangé jaune.	Orange jaune.	Rouge ponceau.	Rouge ponceau.

La comparaison des différentes teintes m'a conduit aux résultats suivants : complète confirmation de l'assertion de Nietzki dans sa *Chimie des colorants organiques*, sur les colorants obtenus à l'aide des dioxynaphtalènes, à savoir que ceux-ci ont une nuance plus profonde que les colorants de naphtol équivalents. En outre, les colorants obtenus avec les différentes oxy- et dioxynaphtalènes donnent, ainsi qu'il fallait d'ailleurs s'y attendre, des tons différents suivant que les positions d'α ou de β se trouvent occupées par un hydroxyle.

Le colorant au salicylique-*p.*-azo-β-naphtol est beaucoup plus rouge que le dérivé d'α-naphtol. Il en est de même des colorants obtenus avec les **2.7** (β_1, β_4)-, **2.6** (β_1, β_3)- et **2.3** (β_1, β_2)-dioxynaphtalènes par rapport aux produits analogues dérivés des **1.5** (α_1, α_3)- et **1.8** (α_1, α_4)-dioxynaphtalènes (Voir le tableau pour les nuances de chaque colorant). Les colorants dérivés des **1.7** (α_1, β_1)- et **1.2** (α_1, β_1)-dioxynaphtalènes occupent, sans contredit, avec leurs nuances « brun rougeâtre » et « brun rouge » qui se ressemblent beaucoup l'une l'autre, la position intermédiaire entre le groupe α brun et le groupe β rouge.

Chose curieuse, pour les colorants obtenus de l'ac. *m.*-aminobenzoïque, le rapport est inverse ; ici les produits hydroxylés en position α teignent incontestablement plus en rouge que ceux substitués en position β pour lesquels la nuance tire plus au jaune et brun jaune. Ici aussi les colorants dérivés des

(1) Pli cacheté déposé le 1er février 1897, à la rédaction du *Chemiker Zeitung*, et publié dans le numéro de ce journal du 19 janvier 1898.

(1) Frindlaender, *Theerfarbenfabrikation*, II, 333. Brev. all. 49979.

1.7 (α_1, β_1)- et **1.2** (α_1, β_1)-dioxynaphtalènes forment la transition entre les nuances des dérivés d'α purs et des dérivés de β purs. Cette différence apparaît d'une façon particulièrement nette — par l'influence de la position α et de la position β — entre les colorants dérivés de l'ac. *p.*-aminosalicylique et ceux de l'ac. *m.*-aminobenzoïque, dans les nuances des combinaisons simples de naphtol : à « l'orangé brun » (α) et « l'orangé rouge » (β) de l'ac. *p.*-aminosalicylique viennent s'opposer strictement « l'orangé rouge clair » (α) et « l'orangé jaune » (β) de l'ac. *m.*-aminobenzoïque.

Pour les colorants dérivés de *p.*-aminophénol, les tons de chacun des dérivés α et β ne se comportent pas aussi simplement, ce qui pourrait être expliqué par les observations suivantes. Lorsque je préparai, outre les colorants dérivés de l'ac. *p.*-aminosalicylique, également ceux dérivés de l'ac. *m.*-aminobenzoïque et *p.*-aminophénol, je partis de cette idée que — d'après la constitution — les dérivés d'ac. *p.*-aminosalicylique offriraient, dans leurs nuances, peut-être un mélange des tons des dérivés correspondants de l'ac. *m.*-aminobenzoïque et du *p.*-aminophénol. J'ai trouvé cette supposition confirmée dans une certaine mesure.

L' « orangé brun » de l'ac. salicylique *p.*-azo-α-naphtol est évidemment un mélange de « l'orangé rouge clair » de l'ac. benzoïque-*m.*-azo-α-naphtol et de « l'orangé brun foncé » du phénol-*p.*-azo-α-naphtol. Cette fusion des nuances apparaît encore plus clairement dans le cas suivant où « l'orangé rouge » de l'ac. salicylique-*p.*-azo-β-naphtol se compose d'une façon tout à fait nette de « l'orangé jaune » de l'ac. benzoïque-*m.*-azo-β-naphtol et du « rouge ponceau » du phénol-*p.*-azo-β-naphtol. La comparaison des différents colorants de dioxynaphtalène n'est jamais aussi nette, avec la plus grande complication des nuances, que lorsque : 1° le « brun sale » de l'ac. salicylique-*p.*-azo-**1.5**-dioxynaphtalène; 2° le « brun » de l'acide salicylique-*p.*-azo-**1.8**-dioxynaphtalène; 3° le « rouge orange » de l'ac. salicylique-*p.*-azo-**2.7**-dioxynaphtalène et principalement 4° le « brun rougeâtre » de l'ac. salicylique-*p.*-azo-**1.2**-dioxynaphtalène, peuvent être parfaitement composés : 1° du « rouge brun mat » et « bordeaux brunâtre »; 2° du « brun rouge » et « lilas sale »; 3° du « brun jaune » et « terracotta »; 4° de « l'orangé » et « brun jaune mat » et 5° du « rouge jaune mat » et « brun clair sale » des colorants correspondants de l'ac. benzoïque et du phénol.

Une autre série d'observations qui ont servi de base aux essais en question, a rapport aux propriétés attractives pour les mordants, des colorants obtenus. On sait que le groupe COOH (1) OH (2), de même que deux hydroxyles en position *ortho* ou *péri* dans le noyau du naphtalène, possèdent la précieuse propriété de former des laques avec les mordants métalliques. Tous mes essais le confirment absolument.

D'un côté, tous les colorants obtenus avec l'ac. aminosalicylique attirent les mordants; de l'autre, ceux dérivés de l'ac. *m.*-aminobenzoïque et du *p.*-aminophénol ont toujours aussi cette propriété lorsqu'il existe, dans le noyau de naphtalène, deux hydroxyles en position *ortho* ou *péri*. D'après Nietzki, les colorants dérivés de tous les azocarboniques ont une affinité plus ou moins grande pour les mordants métalliques. Les colorants dérivés de l'ac. *m.*-aminobenzoïque tirent aussi sur coton mordancé au chrome et même, certains, en nuances véritablement nourries; mais sur laine, les teintes ne montrent aucune différence de nuance ou d'intensité, qu'elles soient sur libre mordancée au chrome ou non mordancée. Il semble donc que, pour ces colorants, la force attractive pour l'oxyde de chrome est plus faible que l'affinité entre le colorant et la libre de laine non mordancée, et que, par conséquent, en teignant sur laine chromée, il n'y a pas formation de laque si l'action des groupes attirant les mordants dans le noyau de naphtalène n'intervient pas.

Si on compare les teintes directes des colorants de l'ac. *p.*-aminosalicylique avec celles sur laine mordancée au chrome, on voit que ces dernières ne se distinguent que par plus de profondeur — sans changement notable de nuance — dès qu'il existe seulement dans le colorant un groupe attirant le mordant. Les colorants renfermant deux groupes capables de former des laques se comportent tout différemment. Ils donnent, sur laine mordancée au chrome, une nuance qui n'est pas seulement plus profonde et plus foncée que celle obtenue sur laine non mordancée, mais qui apparaît encore notablement modifiée par l'intervention de bleu. Ainsi le « brun » de l'ac. salicylique *p.*-azo-**1.8**-dioxynaphtalène vire sur mordant de chrome en un « noir bleu »; le « bordeaux » de l'ac. salicylique-*p.*-azo-**2.3**-dioxynaphtalène se change en « noir violet », et le « brun rouge » du **1.2**-dioxynaphtalène en « noir brun ». Les groupes attirant le mordant semblent ici participer tous deux à la formation de la laque. Le même phénomène se produit aussi sur coton chromé avec les teintes des colorants analogues dérivés de l'ac. salicylique. D'ailleurs, les nuances obtenues sur libre végétale avec les dérivés de l'ac. salicylique concordent bien avec celles sur laine mordancée au chrome.

Les essais que nous venons de décrire n'ont pas la prétention d'être complets; il se peut qu'ils soient susceptibles d'être généralisés davantage dans leur signification; des recherches poussées plus avant pourraient le démontrer.

Complément à l'étude de la laine soyeuse, par Frédéric H. Platt (Farber-Zeitung, janv. 1898, p. 3 et 17). — Dans cet article, M. Platt expose le résultat des essais qu'il a entrepris pour confirmer et compléter les travaux de M. E. Thiele et de M. Eugène Stobbe, ayant pour but de donner à la laine un éclat soyeux (1).

Voici la manière d'opérer qu'il considère comme la meilleure pour obtenir des tons foncés.

Dans une cuve d'une contenance de 1750 lit. et remplie d'eau, on verse 4 lit. d'acide sulfurique à 66° B. et l'on chauffe à 40°-45° C. Dans ce bain ainsi préparé, on manœuvre pendant 10 minutes 25 k. de filés peignés anglais, puis on ajoute 2 k. 1/4 à 2 k. 1/2 de chlorure de chaux (solution aussi claire que possible) (degré?) Au bout de quinze minutes on fait une nouvelle addition de chlorure de chaux, la même quantité, et l'on traite encore quinze minutes. Le filé ainsi préparé est essoré et rincé à 30°-35° C. dans une eau très propre.

On savonne ensuite pour donner le brillant et le craquant. Selon la nuance que l'on désire obtenir, on savonne soit avant, soit après teinture; en général il vaut mieux faire cette opération avant teinture.

La teinture s'opère dans une barque contenant 5 %

(1) Voir B. F. 170029. *R. M. C.*, II.

du poids du filé de crème de tartre, et l'on manœuvre la marchandise pendant 20 minutes au bouillon. On ajoute ensuite en deux fois le colorant dissous préalablement, et on continue l'opération 1 heure à 1 heure 1/2. Un acidage subséquent est inutile. Quand on teint des colorants tirant vite, comme le noir de naphtylamine 4B (Cassella), on met dans le bain seulement 2 % de crème de tartre et l'on entre le filé à 80° C. puis on acidule.

Pour l'obtention du blanc et des couleurs claires, on se sert d'une cuve de 1750 lit., on ajoute de l'eau et 4 lit. d'acide sulfurique à 66° B et on chauffe à 20°-25° C. On verse en deux fois 2 à 2 k. 1/2 de chlorure de chaux et opère comme plus haut. On essore, rince et savonne d'abord à 40° C., puis dans un bain plus faible. Pour obtenir un blanc, on savonne à une température moins élevée (20°-25° C.) et on mélange au bain de savon un peu de violet méthyle. On soufre ensuite.

Ce soufrage peut être remplacé par un passage en eau oxygénée, le blanc est un peu meilleur, mais l'augmentation de prix occasionnée par ce traitement n'est pas compensée par la meilleure qualité du blanc.

Notons aussi que l'on peut employer, à la place du chlorure de chaux, une solution de brome, qui ne jaunit pas la laine, mais dont l'emploi est rendu difficile à cause des vapeurs délétères qu'il dégage.

Après ces différents traitements, les filés ont perdu en moyenne 4 à 5 % de leur poids.

Pour finir, nous dirons que cette nouvelle manière d'opérer évite les inconvénients d'autrefois, et l'on revient peu à peu à l'emploi de la laine soyeuse, qui a l'avantage de ne pas se feutrer au lavage et possède un brillant et un craquant inconnu dans la laine ordinaire.

Double effet de coloration par impression de soude caustique sur un tissu de laine, par A. Kertesz (Farber-Zeitung, 1er fév. 1898, p. 35). — Si l'on imprime sur un tissu de coton de la soude caustique et que l'on teint ensuite ce tissu avec une couleur diamine, on obtient un double effet de coloration ; les parties mercerisées ayant beaucoup plus d'affinité pour le colorant.

Le même procédé appliqué à la laine présente quelques difficultés (voir *Rev. des mat. color.*, p. 82) auxquelles M. Kertész remédie en tempérant l'action de l'alcali par une addition de glycérine dans la couleur d'impression, et en ne chauffant pas la chambre chaude. On imprime :

400 gr. soude caustique 40° B.,
400 gr. eau d'adragante,
75 gr. leiogomme,
150 gr. glycérine.

et sans sécher on lave.

Il est préférable de passer le tissu imprimé dans un bain contenant 4 à 5 k. de sel ammoniac pour 100 lit. d'eau, et de laver ensuite. On teint avec une couleur substantive égalisant bien, et on cherche à atteindre la nuance désirée sans trop élever la température du bain, le contraste entre les deux nuances diminuant très sensiblement à mesure que l'on approche de l'ébullition.

On peut rendre ce double effet encore plus apparent en ajoutant à la couleur d'impression une matière colorante, ou bien encore en additionnant le bain de sel ammoniac d'un peu d'acétate de plomb.

Ce procédé s'applique aux tissus de laine en général, à l'exception des peignés.

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

BREVETS ALLEMANDS

PRODUITS CHIMIQUES (Cl. 12)

ORGANIQUES. — **Prépar. d'un *p.*-diméthylaminobenzaldéhydesulfonique** (*Kalle*) (D. P. 95289, 31 mai 96-12 janv. 98).

Il suffit de traiter la *p.*-diméthylaminobenzaldéhyde par SO^4H^2 fumant. Cet acide peut servir à la prépar. de dérivés du triphénylméthane.

Ex. On chauffe, à 170° C., un mélange de 5 p. SO^4H^2 à 30 % SO^3 et de 1 p. de *p.*-diméthylaminobenzaldéhyde jusqu'à ce que une tâte se dissolve parfaitement dans l'eau additionnée de NH^3 en excès. La solubilité étant complète, on traite par la chaux, filtre et évapore à sec la solution filtrée. Le sel de chaux obtenu n'a pas besoin d'être purifié pour servir à la préparation de dérivés du triphénylméthane.

On peut, dans l'ex. précédent, remplacer SO^4H^2 à 30 % SO^3 par celui à 43 %; dans ce cas il suffit de chauffer à 100° C. pour faire la sulfonation.

Prépar. d'ac. sulfiniques aromatiques (*Bayer*) (D. P. 95830, 13 nov. 96-12 janv. 98).

Ces corps se forment par transformation de combinaisons diazoïques aromatiques par la poudre de cuivre en présence de SO^2.

En diazotant en solution sulfurique des amines aromatiques primaires et en traitant ces diazos par le cuivre et SO^2, on a probablement la réaction suivante :

$$C^6H^5.N = N.SO^4H + H^2SO^3 = C^6H^5.N = N.SO^3H + H^2SO^4$$

$$C^6H^5.N = N.SO^3H + SO^2H^2 + Cu$$

ou

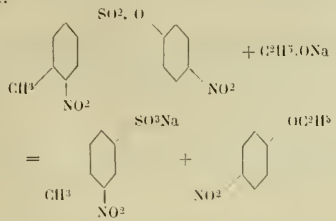
$$= C^6H^5.SO.H + N^2 + SO^4H^2 \quad \text{ou} \quad CuO$$

Ex. On diazote 1 p. d'aniline en présence de SO^4H^2 et eau, puis on introduit rapidement la solution diazoïque dans une solution aqueuse saturée d'ac. sulfureux renfermant en suspension 6 p. de poudre de cuivre. Il faut avoir soin de bien refroidir pendant cette opération. On remarque un fort dégagement d'azote qui prend fin lorsque tout le diazo est transformé. On isole l'ac. sulfinique par extraction à l'éther. On peut, dans l'ex. précédent, remplacer l'aniline par l'*o.*-anisidine, l'*o.*-toluidine, l'α-naphtylamine-4-sulfo, le produit de condensation de l'*o.*-toluidine et du tétraméthyldiaminobenzhydrol, etc. Ces ac. sulfiniques peuvent servir comme produits pharmaceutiques ainsi que dans la préparation de matières colorantes.

Prépar. simultanée de *p.*-nitrophénétol et d'ac. nitrotoluènesulfonique (*Monnet*) (D. P.

95965, 29 déc. 95-15 janv. 98). Addition au D. P. 91314, du 25 déc. 95.

On obtient ces produits en chauffant le dérivé binitré de l'éther de l'ac. phénol-*p*.-toluènesulfo du brevet principal, avec des alcoolates alcalins, au lieu de chauffer simplement avec un alcali caustique.



Ex. On dissout 2 k. de *Na* dans 200 k. d'alcool absolu et ajoute 20 k. du dérivé binitré de l'éther du phénol-*p*.-toluènesulfo. On chauffe pendant plusieurs heures à l'ébullition, distille l'alcool. Le *p*.-nitrophénétol est entraîné par la vapeur d'eau, tandis qu'en solution dans les eaux mères on a l'*o*-nitrotoluènesulfosel de soude.

Prépar. de diaminoéthényldiphénylamidine [*Aubert et Täuber*] (D. P. 95987, 4 avril 97-12 janv. 98).

Pour préparer ce produit, on réduit en solution légèrement acétique ou alcaline la dinitroéthényldiphénylamidine. En présence d'ac. forts il y a scission de la molécule et l'on obtient surtout de la *p*.-phénylènediamine.

Ex. On mélange intimement 30 p. de dinitroéthényldiphénylamidine finement pulvérisée et 40 p. de poudre de fer, puis on délaye le tout dans l'eau. On ajoute env. 2 % du poids du dinitro d'ac. acétique 50 % et on remue. La masse s'échauffe et lorsque la temp. commence à baisser on chauffe encore un certain temps au b.-m. bouillant. On rend le mélange légèrement alcalin et extrait par l'alcool bouillant. Par refroidissement la base cristallise. Elle fond à 145° C. et se décompose à la distillation. Ce produit doit servir à la fabrication de couleurs azoïques.

Prépar. d'une base cristallisée fondant à 216° par condensation de la formaldéhyde avec la tolidine [*Kinzelberger*] (D. P. 96104, 6 juin 95-2 févr. 98).

La condensation se fait dans SO^4H^2 avec 1 mol. formaldéhyde (en petit excès) et 1 mol. d'*o*.-tolidine.

La formule supposée est $C^{15}H^{16}O \begin{matrix} NH^2 \\ NH^2 \end{matrix}$.

Ex: On dissout 21 p. 2 de tolidine dans 200 p. SO^4H^2 à 66° B., puis on ajoute lentement à froid 11 p. ½ de formaldéhyde 40 %. Au bout de 12 h., on verse sur 300 p. de glace, filtre et lave le sulfate de la base. Pour obtenir la base tout à fait pure, on dissout le produit brut dans HCl et précipite le chlorhydrate par un excès de HCl.

Cette base donne, paraît-il, des colorants substantifs très purs.

Prépar. de la saccharine *Bayer* (D. P. 96125, 3 mars 95-26 janv. 98).

Ce procédé a pour but la transformation de l'*o*.-sulfobenzoate alcoylé ou de ses sels en chlorure, de ses éthers, au moyen des chlorures de Ph, puis transformation en amide au moyen de NH^3 ou directement en saccharine.

$C^6H^4 \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ SO^3H \end{matrix}$ (*o*-sulfobenzoïque) traité par $POCl^3$ donne : $C^6H^4 \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ SO^2Cl \end{matrix}$, qui traité par NH^3 donne $C^6H^4 \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ SO^2NH^2 \end{matrix}$.

Ex. On maintient en suspension dans 10 p. d'alcool à 90 %, 5 p. d'*o*.-sulfobenzoate de K, et dirige HCl gazeux dans ce mélange ; il se forme l'*o*.-sulfobenzoate d'éthyle ; on filtre, distille l'alcool, neutralise par un alcali et sèche. On chauffe ensuite plusieurs heures au b.-m. 100 p. du sel ainsi obtenu avec 70 p. $POCl^3$, puis verse le produit de la réaction dans l'eau glacée. Le chlorure précipite ; on l'introduit peu à peu dans NH^3, la temp. s'élève fortement et outre formation de sulfamide il y a saponification. On filtre et précipite la saccharine par un acide.

Prépar. de combinaisons aromatiques fluorées dans le noyau [*Valentiner et Schwarz*] (D. P. 96153, 17 juill. 96-20 janv. 98).

Jusqu'à présent la préparation de combinaisons aromatiques fluorées était dangereuse et les rendements étaient mauvais. La meilleure méthode connue consistait à décomposer la diazopipéridide par HF. La réaction était excessivement énergique et presque toujours accompagnée d'explosions. En un mot le procédé n'était pas industriel. Le présent brevet a pour but la préparation de dérivés aromatiques fluorés par l'action de HF sur les chlorures diazoïques en solution aqueuse.

Ex. On mélange le diazo de 10 k. d'aniline avec 20 k. HF dans une chaudière à double paroi munie d'un réfrigérant à boules et d'un tuyau conduisant dans deux cylindres renfermant de l'eau glacée. On chauffe prudemment et lorsqu'il n'y a plus de dégagement d'azote on neutralise le produit de la réaction et distille l'huile formée par entraînement à la vapeur d'eau. On purifie le fluorbenzène par distillation fractionnée. L'aniline peut être remplacée par la toluidine, la pseudocumidine, la phénétidine, la β-naphtylamine, la benzidine, etc.

Prépar. du 1.3 binitronaphtalène (γ) [*Meister*] (D. P. 96227, 21 avril 97-2 fév. 98).

Le présent brevet revendique la préparation du **1.3** binitronaphtalène (γ) par nitration, à 0° C., de l'α-nitronaphtalène en solution sulfurique.

Ex. On dissout 52 k. d'α-nitronaphtalène dans 600 k. SO^4H^2, puis on ajoute, à 0° C., 75 k. de SO^4H^2 et NO^3H renfermant 25,5 % de NO^3H. La solution, d'abord rouge, se décolore ensuite et le binitronaphtalène se dépose. A la fin de l'opération, on verse la masse dans l'eau et filtre. On peut purifier le produit par recristallisation dans l'alcool à 70° C.-L.

PHARMACEUTIQUES. — **Prépar. d'homotropine** *Tänher* (D. P. 95853, 3 mai 96-15 janv. 98).

On dirige un courant de HCl gazeux à travers un mélange fondu de tropine et d'ac. phénylglycolique, $C^6H^5.CH\,OH.CO^2H$.

Ex. On chauffe, à 110° C., au bain d'huile un mélange de : 7 p. de tropine $C^8H^{15}NO$, 10 p. de phénylglycolique et 2 p. d'eau. On fait passer pendant 4 h. un courant de HCl à travers le mélange.

Prépar. de morpholines au moyen des dioxéthylamines *Dr Knorr* (D. P. 95854, 30 mars 97-18 janv. 98).

On obtient directement les morpholines en chauffant les dioxéthylamines en présence d'un agent de condensation tel que SO^4H^2 dilué par ex :

$$HO.CH^2-CH^2-\underset{\underset{R}{|}}{N}-CH^2-CH^2.OH$$

Dioxéthylamines.

$$\overset{O}{\diagup\!\!\!\!\diagdown}$$

$$CH^2-CH^2-\underset{\underset{R}{|}}{N}-CH^2-CH^2$$

Morpholines.

On peut considérer les morpholines comme des anhydrides des dioxéthylamines.

Prépar. de cétones phénoliques (*R. Behn*) (D. P. 95901, 19 mai 97-15 janv. 98).

Ces produits doivent servir en médecine et pour la préparation des parfums.

Ex. On dissout 10 gr. de thymol dans 50 cc. de nitrobenzène, refroidit, traite par un excès de chlorure d'acétyle et ajoute peu à peu 30 gr. de $AlCl^3$ finement pulvérisé. Lorsque le dégagement de HCl a cessé, on verse le produit de la réaction dans l'eau, chauffe un certain temps avec HCl dilué, et extrait la thymolméthylcétone à l'éther. On retire la cétone de l'éther au moyen de la NaOH diluée, et précipite ensuite par HCl. Rendement presque quantitatif.

Prépar. de la codéine (*Bayer*) (D. P. 96145, 29 avril 97-29 janv. 98) (2e add. à D. P. 92789, du 9 juill. 96).

On fait réagir le diazométhane ou nitrosométhylurétane sur la morphine en présence d'un alcali.

Ex. On dissout 285 gr. de morphine dans 300 gr. d'une solution à 35 % de potasse caustique, puis on ajoute une solution éthérée de diazométhane jusqu'à ce qu'on ne puisse plus constater la présence de morphine libre. On extrait le tout au benzène, et par évaporisation partielle on obtient la codéine sous forme cristalline.

MATIÈRES COLORANTES (Cl. 22).

AZOÏQUES. — **Prépar. de colorants polyazoïques dérivés du 1-6-aminonaphtol-2.7-disulfo** (*Cassella*) (D. P. 95988, 29 août 94-17 janv. 98).

On obtient, au moyen de cet acide, des colorants possédant le caractère du noir diamine. Les copulations se font en milieu alcalin et les colorants obtenus sont plus solubles que ceux que l'on obtient avec l'ac. γ, et par conséquent sont plus utilisables en teinture.

Ex. I. On introduit le tétrazo de 18 k. de benzidine dans une solution alcaline de 64 k. d'ac-**1.6**-aminonaphtol-**2.7**-disulfo. Au bout de q. q. h. le colorant précipite en flocons bleus. Ce produit teint le coton en bleu noir. On peut le rediazoter sur la fibre et passer en β-naphtol ou *m.*-phénylènediamine ; on obtient alors des nuances très foncées et très solides.

Ex. II. On peut, dans l'ex. précédent, ne copuler le tétrazodiphényle qu'avec 1 mol. de **1.6**-aminonaphtol-**2.7**-disulfo et copuler le produit intermédiaire formé avec 24 k. de γ-aminonaphtolsulfo. On peut, d'autre part, copuler le tétrazodiphényle avec 1 mol. d'ac. **1.6.2.7**, puis rediazoter et copuler avec 1 mol. ou 2 mol. d'ac. γ ou autre chose. On a alors des corps de la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^5-C^{10}H^3\left\langle\begin{array}{l}OH\\ SO^3H/^2\end{array}\right.-N=N- \\ \quad\ \ |\\ C^6H^5-N=N- \end{array}$$

Prépar. de colorants polyazoïques dérivés de l'ac. γ.-aminonaphtolsulfonique (*Cassella*) (D. P. 95989, 6 déc. 94-12 janv. 98. Add. au brevet D. P. 64398, du 24 nov. 90).

La D. P. 64398 permet de préparer des corps de la constitution suivante :

$$p.\text{-diamine}\left\langle\begin{array}{l}N^2-\text{aminonaphtolsulfo}-N^2-\\ N^2-\end{array}\right.$$

Dans ces corps, le groupe azo provenant du groupe NH^2 du γ-aminonaphtolsulfo se combine intimement plus facilement que l'autre groupe azo. Le nouveau brevet a pour but la prépar. de nouvelles combinaisons, suivant que l'on copule avec l'un ou l'autre groupe azo de la molécule asymétrique.

Ex. On diazote 15 k. d'acét-*p.*-phénylènediamine et copule en solution alcaline avec 24 k. de γ-aminonaphtolsulfo. On élimine le groupe acétyle et tétrazote le diamino-azo que l'on copule avec 25 k. de **2.6**-naphtol sulfonate de Na en présence de CO^3Na^2 (Solvay). Dans le produit intermédiaire formé, on introduit une solution de 11 k. de *m.*-phénylènediamine. Le colorant précipite. Il teint le coton en noir.

On peut, dans l'exemple précédent, remplacer la *p.*-phénylènediamine par une autre *p.*-diamine et particulièrement la tolidine, la diaminodiphénylamine.

Prépar. de colorants disazoïques secondaires dérivés du 1.8-naphtylaminemonosulfonique (*Bayer*) (D. P. 96083, 9 déc. 92-26 janv. 98).

Ce procédé a pour but la copulation d'un certain nombre de dérivés diazoïques des combinaisons aminoazoïques suivantes avec le **1.8**-naphtylaminemonosulfonique.

a) Combinaisons aminoazoïques dérivées de l'aniline diazotée + α-naphtylamine **6** monosulfo ou **7** sulfo.

b) Combinaisons aminoazoïques obtenues par copulation de l'α-naphtylamine avec les dérivés diazoïques de l'ac. aminobenzènesulfo, *p.*-aminosalicylique **1.4**-naphtylaminemonosulfo, etc.

Ex. On introduit le diazo de 9 k. 3 d'aniline dans une solution de 24 k. 5 de **1.7**-naphtylaminemonosulfo-sel de soude dans 5000 lit. d'eau ; puis on diazote le dérivé aminoazoïque ainsi obtenu. On introduit ensuite le nouveau diazo filtré, dans une solution de 24 k. 5 de **1**-naphtylamine-**8**-monosulfo-sel de soude dans 5000 l. d'eau. Le colorant est formé au bout de peu de temps, et teint la laine en nuances noires, bleu foncé.

PHTALÉINES. — **Prépar. de colorants basiques jaune rouge de la série des phtaléines** (*Bindschedler*) (D. P. 96108, 9 juill. 96-26 janv. 98).

On condense les acides dialcoylaminooxybenzoylbenzoïques avec le *p.*-amino-*o.*-crésol (CH^3 (1) : OH^2 (2) : N^3H^2 (5)).

Ex. On dissout 31 k. de diéthyleaminooxybenzoylbenzoïque et 15 de *p.*-amino-*o.*-crésol dans 180 k. SO^4H^2 monohydraté et 40 k. d'eau. On chauffe à 160-180° C, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve dans l'eau; puis on verse dans 1000 lit. d'eau et fait bouillir pendant un certain temps. On filtre, et lave le précipité que l'on introduit ensuite dans 100 l. d'alcool et 100 lit. NH^3 à 19 %. On fait bouillir, filtre et précipite la solution filtrée par 100 lit. de HCl 30 %.

Ces colorants teignent en rouge jaune le coton tanné.

ANTHRACÈNE. — **Prépar. de colorants bleus pour mordants dérivés de la dinitroanthraquinone** [*Bayer*] (D. P. 96197, 18 sept. 92-29 janv. 98).

Ex. On dissout lentement 10 k. de **1.5** di-*o.*-nitroanthraquinone dans une solution de 2 k. 5 de soufre dans 200 k. SO^4H^2 à 20 % d'anhydride. Il faut éviter une élévation de temp. supérieure à 35° C. Au bout de 1 h. 1/2 la transformation est complète. On verse la cuite dans l'eau, filtre et lave le précipité.

On peut, dans l'ex. précédent, remplacer la **1.5** di-*o.*-nitroanthraquinone pure par ses isomères ou le produit brut obtenu par nitration de l'anthraquinone.

Cette matière colorante teint la laine chromée en belles nuances bleues.

Prépar. de colorants violets et bleus, solubles dans l'eau, de la série de l'anthracène [*Badische*] (D. P. 96059, 14 févr. 97-24 janv. 98).

Ce procédé a pour but la préparation de matières color. solubles au moyen de produits intermédiaires de la fabrication du bleu d'anthracène.

En traitant à 100-130° C. les binitroanthraquinones par SO^4H^2 fumant, on obtient des corps solubles qui ne teignent la laine qu'en nuances peu intéressantes. Mais si l'on condense ces corps avec des phénols ou des acides phénolcarboniques, on obtient des matières colorantes violettes, bleues solubles teignant la laine, sur b. ac., en nuances très pures.

Ex. On chauffe, pendant plusieurs heures, à 130° C., 10 k. de **1.4**-binitroanthraquinone, 50 k. SO^4H^2 à 12 % SO^3 et 1 k. 5 S. Lorsque la solubilité du produit est complète, on refroidit et introduit, dans le mélange, en agitant, 8 k. d'ac. gallique. On chauffe à 50-60° C., et, au bout de 5 à 6 h., verse dans l'eau glacée et précipite le colorant par le sel. On peut remplacer l'ac. gallique par le pyrogallol, la résorcine, le phénol, l'α-naphtol, le β-naphtol, le dioxynaphtalène **2.7**, etc...

COULEURS DIVERSES. — **Prépar. de produits d'oxydation du dinitrostilbènedisulfonique du** D. P. 79241 [*Leonhardt*] (D. P. 96107, 16 avril 93-25 janv. 98).

L'oxydation se fait en milieu acide.

On dissout le colorant pâteux obtenu au moyen de 24 k. de nitrotoluènesulfonate de Na (D. P. 79231), dans 45 k. de SO^4H^2 conc., puis on ajoute 15 k. de chromate de soude. La masse mousse et se colore en jaune brun. Au bout de peu de temps, la réaction est terminée, et l'on dilue le mélange avec 150 lit. d'eau. On filtre le colorant formé.

TEINTURE (Cl. 8).

Production, sur la fibre, d'une couleur azoïque rose en copulant la diazo-α_1-nitro-β_1-naphtylamine et le β-naphtol [*Meister Lucius et Brüning*] (D. P. 96057, 1er juin 97-20 déc. 97).

Pour la production de nuances roses directement sur la fibre par la copulation des diazoïques avec le β-naphtol, on se servait jusqu'à présent de la nitrophénétidine ou de l'orthoanisidine; avec cette dernière base on obtient un jaune orange dont la solidité par rapport au savon et à la soude est faible. Avec l'α_1-nitro-β_1-naphtylamine, au contraire, on obtient un orange qui passe au rose clair par le savonnage à 60° et qui a l'avantage d'avoir une nuance plus bleuâtre et d'être plus solide à la lumière et à la lessive que le rose à la nitrophénétidine.

Exemple : On mélange intimement 94 gr. *o.*-nitronaphtylamine avec 130 lit. d'une solution de nitrite (280 ‰) et 150 lit. d'eau, le mélange est versé, en ayant soin d'agiter constamment, dans 150 lit. d'acide chlorhydrique, 500 gr. d'eau glacée. Filtrer et étendre à 1250 lit. Pour l'impression, on ajoute 2500 gr. d'épaississage d'adragante et l'on neutralise par une solution de 150 gr. d'acétate de soude dans 1250 lit. d'eau. L'impression se fait sur tissu préparé au β-naphtol. Laver et savonner (2 gr. de savon pour 1 lit. d'eau) durant 1/4 d'heure à 60° (1).

Production d'un noir d'aniline grand teint par l'emploi de l'acide lactique ou de lactate [*C. H. Boehringer et Sohn*] (D. P. 96600, 19 juin 96-31 janv. 98).

Au lieu du chlorhydrate ou du tartrate d'aniline employés jusqu'ici pour la production d'un noir d'aniline grand teint, l'inventeur propose l'emploi du lactate d'aniline très soluble, afin de conserver à la fibre toute sa solidité première. Exemple : *a*) Préparation du lactate d'alumine. A une solution de 100 gr. de sulfate d'alumine dans 200 gr. d'eau on ajoute une solution de 175 gr. de lactate de baryte dans 300 gr. d'eau. *b*) Bain d'oxydation au lactate d'alumine :

120 gr. de chlorhydrate d'aniline diss.	dans	600 gr.	d'eau
30 gr. de nitrate de cuivre	—	300	—
100 gr. de chlorate de soude	—	450	—
90 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque	—	300	—

300 gr. de ce bain sont additionnés de 30 gr. de la solution *a*) de lactate d'alumine. La solidité de la fibre est encore conservée davantage par *c*) un bain d'oxydation préparé directement avec le lactate d'aniline. Dans ce cas, les 120 gr. de chlorhydrate d'aniline employés pour la solution ci-dessus sont remplacés par 60 gr. de chlorhydrate d'aniline et 85 gr. de lactate d'aniline dissous dans 600 gr. d'eau.

1 k. de filés sont travaillés dans 4 lit. du bain *b*) ou *c*) de façon à les imprégner uniformément, puis on sèche à 20-25° C. La nuance verdâtre ainsi obtenue passe au vert foncé par l'exposition à 50° C. durant 4 heures, dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau; ensuite on laisse pendant 24 heures dans un bain contenant 50 gr. de bichromate de potasse pour 8 lit. d'eau. On lave et lessive à 60° C.

(1) La diazotation de la nitronaphtylamine présente quelques difficultés; un composé diazoïque stable de cette base ne paraît pas avoir été livré au commerce.

Pour noir solide aux acides, on passe de nouveau dans un bain contenant 3 % de bichromate de potasse, 1 % de sel d'aniline, 0,5 % de sel de toluidine, 2 % d'acide lactique, 1,5 % d'acide sulfurique. Travailler 1 heure à froid, puis monter lentement à 80° C., travailler 1 heure à cette température, laver et lessiver à 60° C.

BREVETS AMÉRICAINS

BREVETS ACCORDÉS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

MINÉRAUX. — **Procédé de préparation de silicates alcalins et d'ac. nitrique** [*W. Garroway, Glasgow*] (A. P. 590143, 20 mars-14 sept. 97).

Les nitrates alcalins chauffés en présence de silice, au moyen de vapeur d'eau surchauffée, se dédoublent en acide nitrique qui s'échappe et peut être condensé et en silicates alcalins. Ces silicates alcalins traités par de la chaux donnent les alcalis caustiques correspondants.

Préparation de cyanures [*A. Frankt. N. Caro*] (A. P. 590217, 5 nov. 95-27 sept. 97).

On obtient des cyanures par l'action de l'azote en présence de vapeur d'eau et à une température élevée sur les carbures alcalins que l'on peut additionner d'autres sels alcalins ou de composés renfermant du fer.

Procédé de préparation d'hydrates et d'autres sels alcalins [*C. Kellner*] (A. P. 590548, 7 juillet 96-21 sept. 97).

On électrolyse des solutions de sels alcalins convenables, en utilisant une cathode de mercure (B. F. 224547, E. P. 18169[92], D. P. 70007 et 73224, etc.).

Fabrication de cyanures [*J. R. Moïse, Paris*] (A. P. 591675, 9 juin 96-12 oct. 97).

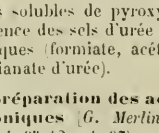
On prépare d'abord du borure d'azote en calcinant un mélange de borax et de chlorhydrate d'ammoniaque. Le borure d'azote est séparé du chlorure par un lavage à l'eau acidulée par HCl, puis on l'additionne de carbonate de potasse et de charbon et chauffe au rouge sombre. On sépare les borates et les cyanures formés par cristallisation. Si l'on ajoute de la limaille de fer au mélange intime de borure d'azote, de K^2CO^3 et de C, on obtient du ferrocyanure de potassium (B. F. 246587, E. P. 19201[95]).

ORGANIQUES. — **Composés stables de pyroxyline** [*Stevens, A. J.* pour *The Celluloïd C°, New-York*] (A. P. 589870, 12 juin-14 sept. 97).

Les composés solubles de pyroxyline deviennent stables en présence des sels d'urée et d'ac. aliphatiques monobasiques (formiate, acétate, propionate, butyrate, valérianate d'urée).

Procédé de préparation des ac. γ-oxypipéridine carboniques [*G. Merling, Berlin*] (A. P. 591483, 13 sept. 95-12 oct. 97).

Ces composés



où H^a et R^a peuvent être remplacés par des groupes alcoyles et R^5 par un radical acide, se préparent en saponifiant les cyanhydrines correspondantes obtenues par l'action de l'ac. cyanhydrique sur la triacétoneamine ou les combinaisons analogues (benzol- et vinyldiacétoneamine).

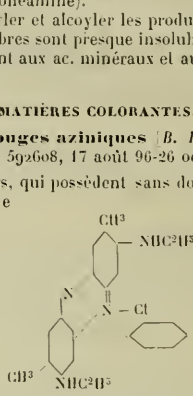
On peut acyler et alcoyler les produits formés.

Les bases libres sont presque insolubles dans l'eau et se combinent aux ac. minéraux et aux ac. organiques forts.

MATIÈRES COLORANTES.

Couleurs rouges aziniques [*B. Heymann* pour *Bayer*] (A. P. 592608, 17 août 96-26 oct. 97).

Ces couleurs, qui possèdent sans doute la constitution suivante



se préparent par oxydation d'une mol. de HCl de *p.*-aminomono-alcoyl-*o.*-toluidine avec une mol. de mono-alcoyl-*o.*-toluidine, puis on oxyde à nouveau l'indamine résultante avec une mol. d'une amine aromatique primaire (aniline). Le colorant, poudre brune soluble dans l'eau avec une belle couleur rouge, se dissout dans l'alcool où il présente une fluorescence jaune. La solution sulfurique verte devient bleue, violette, puis rouge par l'addition d'eau glacée. Le coton mordancé ou non se teint en rouge clair solide aux alcalis et à la lumière.

Préparation de mat. col. trisazoïques [*M. Böninger* pour *Sandoz*] (A. P. 591616, 26 juin-12 oct. 97). Voy. B. F. 262109, *R. M.C.*, I, 197 (E. P. 28810[96]).

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Procédé pour la teinture des tissus mixtes [*H. Schaeffer*] (A. P. 592022, 19 fév.-19 oct. 97).

Les filés ou tissus composés de fibres végétales et animales sont teints avec un colorant qui ne monte que sur la fibre d'origine animale et qui n'est pas altéré dans la suite du traitement. Celui-ci consiste à foularder la marchandise dans une solution pour noir d'aniline. On développe ensuite le noir.

Procédé de teinture [*V. G. Blade*] (A. P. 593192, 22 janv. 94-9 nov. 97).

Les matières fibreuses teintes ou imprégnées de composés qui produisent des couleurs, sont diazotées par l'action d'ac. nitreux sous la forme de gaz, soit en présence soit en l'absence d'air.

Appareil pour l'impression des tissus [*François Schreurs, Bruxelles*] (A. P. 592834, 20 août 96-2 nov. 97).

Il se compose d'une plaque dans laquelle se trouve gravé un dessin. Elle repose sur une couche de matière absorbante, distribuée sur la surface d'un cylindre mobile. Le tissu qui voyage sur la plaque est frappé par des lames qui l'amènent en contact avec la matière absorbante.

(B. F. 222450; E. P. 19079[02]; D. P. 70428; brevets belges et italien 100158, 111041 et 67[93].) Voy. *R. M. C.*, I, 325, A. P. 576623.

Perfectionn. au tannage des peaux [*Dreher* pour *Boehringer et Sohn*] (A. P. 590036, 21 oct. 96-14 sept. 97). Voy. *R. M. C.*, I, 398, E. P. 21210; D. P. 91822.

Impressions sur fils [*Stokes, Tolley et Magee*] (A. P. 590245, 14 sept. 94-21 sept. 97).

Les filés, destinés à la préparation de tissus avec dessins colorés, sont guidés et séparés au moyen de peignes ou de cylindres munis de dents puis successivement imprimés de différentes couleurs avec des rouleaux. Les fils toujours séparés sont vaporisés, lavés et séchés.

Procédé de préparation du cuir pour la teinture [*E. Köster* pour *E. Arellis, Berlin*] (A. P. 591769, 8 août 96-12 oct. 97).

Le cuir préparé au chrome est d'abord neutralisé au moyen de craie, puis on le lave. On soumet ensuite à l'action de substances renfermant du tannin et termine par un traitement au tartrate d'antimoine.

156

BREVETS ANGLAIS

BREVETS ACCEPTÉS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Perfectionn. à la préparation de la nitroglycérine** [*Rynoch et C° Ld et Coeking*] (E. P. 28890, 16 déc. 96-4 déc. 97).

Pour éviter l'usage de hauts bâtiments employés aujourd'hui pour la nitration de la glycérine afin de permettre à la nitroglycérine de s'écouler, par la simple action de la pesanteur, dans les différentes

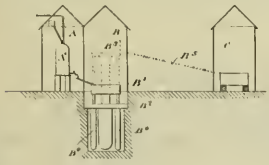


Fig. 56.

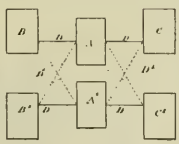


Fig. 57.

cuves, les auteurs emploient des récipients B[1] que l'on élève (en B[2]) au moyen de la force hydraulique, à une hauteur suffisante pour amener l'écoulement dans les bacs de lavage. La figure 56 est un schéma de la disposition nouvelle; la figure 57 indique la position de deux chambres à nitration AA' accompagnées des bacs de lavage BB'CC'.

Préparation de nouveaux produits dérivés de la pipéridine [*Turner et C°, Schidrowitz et O. Rosenheim*] (E. P. 4657, 20 fév.-24 déc. 97).

En traitant la pipéridine ou ses solutions par les ac. tartrique et succinique, on obtient les sels correspondants. CO^2 donne du pipérydil-carbamate de pipéridine $CO \begin{cases} N.C^5H^{10} \\ OH.NH.C^5H^{10} \end{cases}$ (p. f. 79-80°), il est soluble dans l'eau, les alcools méthylique, éthylique et amylique, le chloroforme, et distille sans décomposition. Les ac. étendus le décomposent avec dégagement de CO^2. Il se précipite lorsque l'on sature de CO^2 une solution de 10 k. de pipéridine dans 5 k. d'acétone. Le tartrate $C^5H^{11}N.C^4H^6O^6$ (p. f. 136-137°) et le succinate $C^5H^{11}N\ C^4H^6O^4$ (p. f. 142°) s'obtiennent par addition de pipéridine aux solutions des ac. tartrique et succinique, en proportions moléculaires.

Perfection. à la prép. de la *p.*-dioxythiazine et de la *p.*-aminooxythiazine [*Vidal*] (E. P. 5691, 3 mars 97-8 janv. 98). Voy. *R. M. C.*, I, p. 231; B. F. 264510.

Prép. de phosphate de créosote [*J. Brissonnet*] (E. P. 25945, 8 nov.-11 déc. 97).

On obtient le phosphate de créosote (que l'auteur appelle « *phosote* ») en ajoutant, à la solution refroidie de 37 k. 2 de créosote dans 12 k. NaOH et 135 l. d'eau, 153 k. 5 de $POCl^3$. On chauffe et lave à plusieurs reprises l'huile qui se sépare. La réaction peut s'effectuer au sein du toluène, et l'on peut faire usage de PCl^5, P^2O^5. (Pour la prépar. de phosphite de gaïacol et de créosote, Voy. E. P. 27527, *R. M. C.*, I, p. 395).

Perfection. à la prépar. de l'ac. acétylanthranilique par oxydation de l'acét.-*o.*-toluidine avec du permanganate en présence de sulfate de magnésium [*Badische*] (E. P. 6475, 11 mars 97-15 janv. 98). Voy. D. P. 94629, *R. M. C.*, I, p. 391.

MINÉRAUX. — **Prépar. de nitrites** [*A. Knop, Baden*] (E. P. 4747, 22 fév.-11 déc. 97).

Si dans la transformation des nitrates en nitrites on substitue, au plomb généralement employé, du charbon (graphite ou coke), on n'obtient que de faibles quantités de nitrites. Les rendements sont presque théoriques en présence d'un excès d'alcali libre. On opère ainsi : à 300 k. de salpêtre et 120 k. de soude caustique (90 %) fondus ensemble, on ajoute lentement et en remuant un mélange de 120 k. de soude et de 31 k. de coke (on a incorporé le coke dans la soude fondue).

La masse mousse légèrement et l'opération est terminée après 3-4 heures.

$$2NaNO^3 + 2NaOH + C = 2NaNO^2 + Na^2.CO^3 + H^2O$$

Le nitrite formé peut facilement s'obtenir pur et l'excès de soude est régénéré pour servir à nouveau.

Perfectionn. aux appareils pour la concentration et la rectification de l'ac. sulfurique et d'autres acides [*J.-E. Campell, Manchester*] E. P. 3592, 10 fév.-24 déc. 97).

Cette invention se rapporte surtout aux récipients destinés à contenir l'acide et à la disposition et au chauffage de ces récipients de façon à réduire les risques de casse et de faciliter la réparation dans le cas d'accident. La figure 58 montre une section longitudinale de l'appareil, la figure 59 une section transversale suivant *x-y*. L'appareil est construit avec une série de pots doubles. Chaque récipient H se trouvant placé dans un autre en fer D contenant du sable *d'*, les vases D sont munis d'une tubulure E traversant la maçonnerie et qui permet à l'acide de s'écouler à l'extérieur dans le cas où H se casse. Chacun des pots D est inséré dans un cadre en fer *e* et muni d'un couvercle en métal G, percé d'une

ouverture g où s'ajuste un tube en verre R qui conduit les vapeurs dans une tubulure K plus large d'où on les aspire pour les condenser.

Les récipients H, disposés en gradin, sont en verre, porcelaine ou fer. Ils sont de forme oblongue et divisés en deux ou plusieurs compartiments par des

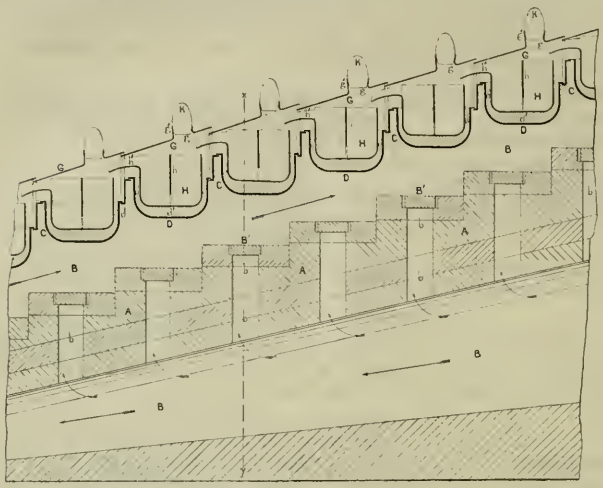


Fig. 58.

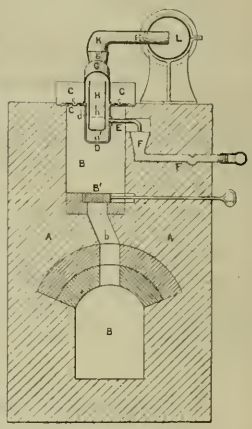


Fig. 59.

cloisons h, pour chicaner la circulation du liquide qui circule dans l'appareil d'une manière continue.

Perfectionn. à la purification et à la concentration de H^2SO^4 [*Kynoch et C° et Cocking*] (E. P. 28891, 16 déc. 96-3 oct. 97).

On place H^2SO^4 à purifier des vapeurs nitreuses dans une cornue en fonte A (fig. 60) capable de ré-

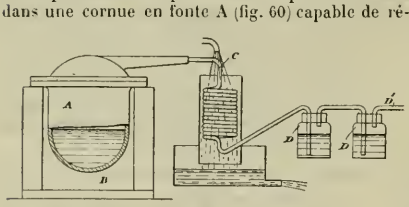


Fig. 60.

sister au vide et que l'on chauffe dans le four B en faisant un vide partiel à la partie supérieure. Les vapeurs nitreuses se dégagent d'abord, puis si l'on continue l'opération l'acide perd de l'eau et par suite se concentre.

Les vapeurs dégagées se condensent dans le tube en plomb C refroidi par un jet d'eau et dans les bouteilles D.

Cet appareil peut servir à la préparation de NO^3H si l'on introduit des nitrates dans A après la concentration de H^2SO^4.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MERCERISAGE. — **Procédé et appareil pour mercériser le coton en écheveaux au moyen de la force centrifuge** [*Kleinewefers*] (E. P. 7093, 18 mars 97-15 janv. 98).

Ce procédé a déjà été décrit dans un numéro précédent (Brev. russe, *R. M. C.*, I, p. 360). La figure 61 représente l'appareil enployé. On dispose les écheveaux de coton l'un à côté de l'autre sans les tendre sur les tiges A, puis met la machine en mouvement; on introduit alors la solution mercerisante soit par l'arbre de la machine centrifuge qui est perforé, soit par C. Le mercerisage est bientôt fini. Le lavage s'effectue rapidement et complètement en faisant arriver de l'eau par l'arbre de la machine ou

Fig. 62.

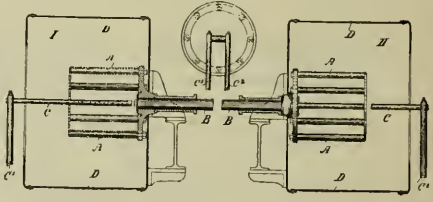


Fig. 61.

dans C, tandis que les écheveaux continuent d'être entraînés par la rotation du tambour. Le mercerisage se produit ainsi sans rétrécissement sans qu'on l'ait soumis à une tension autre que celle qui découle de la force centrifuge. La figure 62 indique comment on peut alimenter l'appareil de lessive alcaline par C, puis d'eau par C_2.

Nouveau procédé pour la teinture et le mercerisage simultanés du coton [*Bayer*] (E. P. 5573, 2 mars 97-8 janv. 98). Voy. *R. M. C.*, I, p. 196; B. F. 263739.

TEINTURE. — **Perfectionn. à la prépar. d'un savon pour la teinture et l'apprêt des tis-**

sus textiles [*J. Stockhausen*] (E. P. 24868, 27 oct.-24 déc. 97).

Ce savon gélatineux, appelé *savon monopole*, se prépare avec les produits de la sulfonation des huiles, des graisses et des ac. sébacïques et oléiques décrits dans E. P. 28967. On chauffe la matière sulfonée avec une quantité d'alcali plus grande que pour la préparation de l'huile pour rouge turc, de façon que l'on obtienne un savon plus parfait. Il est, de plus, essentiel que la saponification s'effectue à chaud, la chaleur nécessaire pouvant être produite par la neutralisation de l'excès d'acide employé pour la sulfonation de la matière grasse.

Ex. : 100 k. d'huile de ricin sont mêlés, en agitant, à 30 k. d'ac. sulfurique 66° B.

On abandonne dans un endroit froid pendant un ou deux jours. Le produit constitue l'*huile sulfonisée*. A 100 k. de ce produit, on ajoute, en une fois, 60 k. NaOH 36-37° B., on agite vigoureusement. Le mélange s'échauffe et devient jaune clair. On abandonne quelques jours jusqu'à ce que le savon se précipite et Na^2SO^4 se sépare. On isole alors le savon et le chauffe à l'ébullition jusqu'à ce qu'il n'écume plus et qu'un échantillon devienne gélatineux par refroidissement.

On peut aussi neutraliser l'ac. libre seul, décanter l'huile et la saponifier ensuite à chaud au moyen de soude.

Bien que la quantité d'alcali employée soit environ trois fois celle en usage pour la préparation de l'huile pour rouge d'Andrinople, le savon obtenu finalement est neutre ou même quelquefois acide.

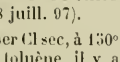
Le savon monopole posséderait certains avantages sur les savons ordinaires et sur l'huile pour rouge. Employé dans la teinture des couleurs substantives, il ne produit aucun précipité de savon ou d'ac. sébacique, même avec des eaux calcaires. Il épuise plus complètement les bains et donne avec les tissus mi-soies des teintures plus régulières.

Ce nouveau savon trouverait aussi un usage avantageux pour finir et apprêter les tissus (il ne communique aucune odeur et les tissus ne jaunissent pas).

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Prépar. de dérivés chlorés du toluène au moyen des toluènes sulfochlorures [*Monnet*] (B. F. 268607, 8 juill. 97).

En faisant passer Cl sec, à 150° C., dans l'*o.* ou le *p.*-sulfochlorure de toluène, il y a élimination de SO^2 et fixation de SO dans le noyau et la chaîne. Ex. l'*o.*-sulfochlorure de toluène obtenu à l'aide de la chlorhydrine sulfurique, chauffé à 150-200° C. avec un courant de Cl sec jusqu'à ce que le poids, qui diminue d'abord, soit revenu à sa première valeur, donne  $CHCl^2$ passant entre 225-235° C. Traité par SO^4H^2 à 100 %, il se transforme en benzaldéhyde *o.*-chlorée pure. Le dérivé chloré en *para* bout entre 155-165° C. sous 60 m/m de pression. Par SO^4H^2 il fournit le *p.*-chlorobenzoïque (p. f. 236° C.).

Perfectionn. dans la fabrication d'aldéhydes aromatiques [*Cohen*] (B. F. 268902, 20 juill. 97).

On traite les alcools correspondants par le tétroxyde d'azote à l'état gazeux ou en solution dans le chloroforme. Ainsi l'alcool *o.*-nitrobenzylique (1 mol.) traité à froid par 1 mol. de tétroxyde d'azote se transforme en *o.*-nitrobenzaldéhyde.

Préparation de la sulfimide benzoïque (saccharine) [*Monnet*] (B. F. 269127).

L'*o.*-sulfobenzaldéhyde, traitée par les chlorures de phosphore, donne un dérivé chloré (p. f. 114° C.) qui, chauffé sous pression avec NH^3, se transforme en sel ammoniacal de la saccharine. 26 gr. *o.*-sulfobenzaldéhyde, 40 gr. PCl^5, 100 gr. $POCl^3$ sont chauffés, 1 h., à 120° C. On distille l'oxychlorure et verse sur la glace : le précipité, cristallisé dans le benzène, fond à 114° C. On le chauffe q.q. h., à 100-150° C. avec 10 p. NH^3 à 20 %. Par évaporation et cristallisation dans l'alcool ou l'acétone, on a la saccharine (p. f. 224° C.).

MATIÈRES ALBUMINEUSES ET AMYLACÉES. — **Économie considérable apportée à diverses industries pour la préparation et l'emploi d'une dextrine liquide obtenue sans acide en traitant la fécule ou autres matières amylacées sous pression de vapeur** [*Leconte*] (B. F. 267338, 26 mai 97, add. du 30 juill. 97).

La dextrine liquide obtenue d'après le brevet est concentrée dans le vide ; son pouvoir adhérent serait égal à celui de la colle forte et son prix de revient inférieur.

MINÉRAUX. — **Fabrication du mordant de rouille et en général des sels de peroxyde de fer** [*Geechxind*] (B. F. 26929, 4 août 1898).

On dissout dans l'ac. sulfurique les marcs (sulfate ferrique basique insoluble) de rouille d'une opération précédente, et on ajoute, à la solution acide de sulfate de peroxyde obtenue, la quantité voulue de nitrate de sodium, puis on sature la soude du nitrate par assez d'ac. sulfurique pour obtenir la double décomposition.

On jette alors petit à petit du sulfate ferreux jusqu'à cessation du dégagement de vapeur nitreuse, on donne un coup de feu, et coule dans des vases en plomb où les sous-sels se déposent.

Aucune indication sur les quantités à employer sauf qu'on peut les calculer d'après les équivalents chimiques (?).

Régénération du chlorure de fer des solutions de ce sel employé comme mordant [*Luppe et Heilbronner*] (B. F. 269427, 7 août 1897).

Les solutions épuisées sont traitées par des morceaux de fer qui précipitent le cuivre ; celui-ci enlevé, on oxyde la solution par HCl et du chlorate de potasse.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Prépar. de couleurs directes pour le coton au moyen des alcoyl β_1-α_1, aminonaphtol-β_3-sulfonés** [*Geigy*] (B. F. 256697, 2 oct. 95. Add. du 5 août 97).

Ex. 1 : 13 k. acétyl-*p.*-phénylènediamine sont diazotés et versés dans une solution de 24 k. diméthyl-γ-aminonaphtol sulfo. On saponifie par la soude caustique, acidifie par HCl, diazote à nouveau et verse dans 12 k. *m.*-toluylènediamine. Teint en noir violet intense.

II : *p*.-phénylènediamine + [ac. γ + ac. γ-diméthylé, amino-salicylique + *m*.-phénylènediamine].

Teint en noir intense.

III : *p*.-phénylènediamine [ac. γ + *m*.-phénylènediamine, ac. γ].

Production de colorants azoïques directs pour coton (*Bayer*) (B. F. 268465, du 5 juill. Add. du 6 août 97).

On emploie la base : H^2C(C$_6$H$_3$)NO^2 / NH^2 / H^2N (p.f. 154° C.)

au lieu de la nitro-*m*.-phénylènediamine.

Ex. 27 k. 7 *p*.-aminobenzènesulfo, 7 k. NO^2Na, et 2 k. HCl à 36,5 %, sont combinés à 17 k. 5 nitro-*m*.-toluylènediamine dans 2000 l. d'eau et 21 k. HCl, on chauffe lentement à 50-60° C., après 12 h. on filtre, dissout dans CO^3Na^2 et précipite par le sel.

Production de mat. col. azoïques teignant directement le coton (*Bayer*) (B. F. 268465, 5 juill. 97).

La nitro-*m*.-phénylènediamine combinée aux diazo du *p*.-aminobenzènesulfoné ou d'autres *p*.-aminoazosulfonés donne des colorants allant du jaune à l'orangé. Ex. 27 k. 7 *p*.-aminoazobenzènesulfoné sont diazotés avec 7 k. NO^2Na et 21 k. HCl à 36,5 %; on introduit le diazo dans une solution de 16 k nitro-*m*.-phénylènediamine dans 200 l. d'eau et 21 k. HCl; en chauffant à 40-60° C., le colorant se précipite, on filtre après 12 h., dissout à chaud dans CO^3Na^2 et précipite par le sel.

La couleur teint directement le coton en orangé rouge, brillant et intense, solide aux alcalis, aux acides et à la lumière.

Colorants se fixant sur mordants métalliques (*Gassmann et Ruch*) (B. F. 271157, 9 oct. 97).

On combine les diazo des bases ou de leurs ac. sulfo :

O^2N(C$_6$H$_3$)NH^2 / CH^3 et H^3C / O^2N(C$_6$H$_3$)NH^2 / CH^3

avec l'ac. salicylique (jaune verdâtre), l'α-oxynaphtoïque (brun cachou), le β-naphtoïque (rouge), les ac. résorcyliques, crésotiniques, gallique, pyrogallique, le **1.2** dioxynaphtalène. Ces couleurs teignent les mordants.

Ex. : 15 k. 2 nitro-*o*.-toluidine, 7 k. 2 nitrite, 5 mol. HCl, le diazo est versé dans 15 k. 8 ac. salicylique; dissous dans 100 lit. d'eau et 45 k. soude, on a un jaune; avec l'α-oxynaphtoïque, on a un orangé-brun; avec le β (p. f. 216° C.) on a un rouge.

En partant de la base : O^2N(C$_6$H$_3$)NH^2 / CH^3 / SO^3H, on arrive à des couleurs qui teignent la laine en nuances unies.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Prépar. de colorants de la série du triphénylméthane solides aux alcalis** (*Bayer*) (B. F. 263999, 12 février 97. Add. du 12 juill. 97).

On condense, avec le dialcoyldiaminobenzhydrol, l'α-naphtylamine **3** ou **4** sulfo; **4. 5** ou **5. 7** disulfo.

Ex. I : 27 k. de tétraméthyldiaminobenzhydrol, 22 k. 3 α-naphtylamine **5** sulfonée, 20 k. SO^4H^2, 300 lit. d'eau sont chauffés au b.-m. jusqu'à dissolution dans la soude. Après refroidissement le leuco cristallise. Sa formule serait :

$H^3C_6{}^2N$ / $H^3C_6{}^2N$ / CH — H^2N / SO^3H

On dissout, dans 400 lit. d'eau et 100 k. SO^4H^2, la quantité de ce leuco correspondant à 7 k. nitrite et on diazote. Le diazo est coulé dans 20 k. SO^2 et 200 lit. d'eau additionnés de 10 k. poudre de cuivre, on refroidit bien et agite. Quand le dégagement a cessé, on chauffe à 25° C., filtre et précipite le leuco sulfiné par le sulfate de soude; 56 k. 8 du sel de soude neutre sont oxydés, à froid, dans 400 lit. d'eau, par une solution de 11 k. peroxyde de manganèse. On filtre, neutralise l'excès d'alcali et oxyde à nouveau par le peroxyde de plomb en solution acide. On élimine le plomb et précipite par le sel.

La couleur teint la laine en bleu verdâtre très uni et solide aux alcalis.

II : On part de l'α-naphtylamine **4. 7** disulfonée et oxyde le leuco disulfoné sulfiné par de l'hypochlorite de soude à 5 % de Cl actif.

Fabrication de mat. col. solides aux alcalis et de la série du triphénylméthane *Cie Par.* (B. F. 268558, 8 juill. 97).

Ces colorants répondent à la formule générale :

$X^2N.H^4C^6 = COH.C^6H^3$ — SO^3H (2), SO^3H, OR (4)

on les obtient en condensant, sur un hydrol, le **1. 3** alcoyloxysulfobenzène, ou **1. 3** alcoyloxynaphtalène mono ou disulfoné et on oxyde ensuite. S'il n'y a qu'un groupe SO^3H, il faut sulfoner à nouveau avant ou après l'oxydation. La nuance de ces couleurs va du vert au bleu.

[*Add. du 23 juill. 97.*]

On condense les *m*.-oxybenzène sulfoniques et alcoyle ensuite les leuco formés.

Prépar. de matières colorantes à fonction acide (*Prud'homme*) (B. F. 268686, du 12 juill. 97).

Sur 1 k. de fuchsine dans 100 lit. d'eau et 15 k. SO^4H^2 au 10e on fait agir 4 à 7 k. formaldéhyde à 40 % et 10 à 20 k. bisulfite de soude à 30° B., après 3 ou 4 jours, la couleur rouge est devenue franchement violette. Le nouveau colorant n'est plus précipité par les alcalis, mais il se décolore; les acides font reparaître la couleur. Il ne teint plus le coton mordancé et teint mal la laine en bain neutre, mais fort bien en bain acide.

Au lieu de fuchsine, on peut prendre la safranine, on chauffe, 2 h., au b.-m. Le nouveau colorant, plus violet, a les caractères des colorants acides sulfonés. On peut ainsi partir des phosphines, acridines, violet Lauth, etc.

BENZÉINES. — **Prépar. de colorants rouges acides au moyen des *m*.-aminophénols benzylés** (*Badische*) (B. F. 269821, 21 août 97).

On dissout 5 p. 3 d'aldéhyde benzoïque et 23 p. d'éthylbenzyl-*m*.-aminophénol dans 100 p. d'alcool et chauffe, 12 h., avec 100 p. SO^4H^2 à 10 %. Le leuco cristallise par refroidissement, on le transforme

en dérivé pyronique en le chauffant (1 p.) 1 h. 1/2 à 130° C., avec 3 p. SO^4H. On verse sur la glace, filtre et presse. Le précipité est dissous dans 40 p. d'eau et assez de CO^3Na^2 et on oxyde avec du perchlorure de fer acide à 10 % (1/2 p. pour 1 p. HCl). Le colorant sulfoné se sépare, on en fait le sel sodique. Il se dissout dans l'eau en rouge cramoisi avec fluorescence jaune; sur bain acide, il teint la laine et la soie en rouge bleu résistant aux acides et aux alcalis.

II. Condensation de la benzaldéhyde-*m*.-sulfonique et de l'éthylbenzyl-*m*.-aminophénol.

III. Condensation de la **2.5** dichlorobenzaldéhyde avec l'éthylbenzyl-*m*.-aminophénol.

ANTHRACÈNE. — **Prépar. de mat. col. bleues tirant sur mordant au moyen de dinitroanthraquinone** [*Badische*] (B. F. 269849, 23 août 97).

On chauffe les dinitroanthraquinones avec l'ac. sulfurique fumant, l'ac. borique et du soufre.

Ex. : On chauffe, 2 h.-2 h. 1/2, à 120-130° C., 10 k. **1.4** dinitroanthraquinone, 10 k. ac. borique cristallisé, 2 k. soufre, et 100-200 k. SO^4H^2 à 30-40 % SO^3. La réaction terminée, on verse dans 2 à 3000 k. d'eau; on filtre et lave jusqu'à réaction neutre.

Le colorant est peu soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude. Il se dissout en jaune dans SO^4H^2, en jaune brun dans HCl, en bleu pur dans NH^3, NaOH et l'aniline, en violet bleu dans l'alcool.

En chauffant 2 h.-2 h. 1/2, à 140-150° C., 10 k. dinitroanthraquinone, 10 k. ac. borique, 2 k. soufre et 200 k. SO^4H^2 à 45 % SO^3, on a un colorant soluble en rouge bleuâtre dans SO^4H^2, en bleu dans NaOH, en violet dans NH^3, en rouge dans l'eau, et presque insoluble dans l'alcool.

COLORANTS DIVERS. — **Procédé pour la prépar. des mat. col. jaunes au moyen de la benzoïne** [*Badische*] (B. F. 268637 du 10 juill. 97). Voy. D. P. 95739, *R. M. C.*, t. II, p. 78.

Fabrication de mat. col jaunes résistant au lavage et à la lumière, dérivées de β-cétonaldéhydes, β-dicétone, d'ac. β-cétoniques et d'éthers d'acides.

On combine les diazo des sulfodéhydrothiotoluidine, primuline, benzidine, diaminostilbène avec des cétones.

Ex. I : Le diazo de 34 k. 5 déhydrothiotoluidine est introduit dans une solution de 13 k. d'éther acétylacétique, 12 k. NaOH à 40° B. et 500 lit. d'eau, le tout additionné de carbonate ou d'acétate de Na pour saturer l'excès de HCl. Le colorant jaune verdâtre est précipité par le sel.

Ex. II : On dissout 38 k. 8 benzidine disulfonate de Na et 14 k. nitrite dans 500 lit. d'eau; on coule cette solution dans un mélange de 84 k. HCl à 19° B. et 200 lit. d'eau à 10-16° C. Après 1 h. 1/2, le tétrazo en suspension est mélangé avec 21 k. acétylacétone et 53 k. CO^3Na^2 dans 500 lit. d'eau. Le colorant jaune clair cristallise en partie, on le précipite par le sel.

Ex. III : 31 k. éther acétylacétique sont remués à froid avec une solution de 40 k. CO^3Na^2 dans 600 lit. d'eau. On y ajoute, en remuant, le diazo de 18 k. 4 de benzidine; il se sépare un corps jaune insoluble dans le carbonate de soude et dans l'eau, et qui est identique au **2**-phénylhydrazone de l'éther dibutanoïque décrit par Wedekind (*Ann.* **295**, 333). On sulfone, à 30° C., 20 k. du corps avec 100 k. SO^4H^2 à 10 % SO^3.

Ces couleurs conviennent particulièrement pour la laine, mais ils montent aussi en solution neutre ou alcaline sur coton non mordancé.

Procédé pour la prépar. de l'ac. *p*.-dinitrodibenzyldisulfoné et de mat. col. dérivées du stilbène [*Geigy*] (B. F. 269466, 9 août 97).

On dissout 12 k. *p*.-nitrotoluène sulfonate de Na dans 50 lit. d'eau chaude et ajoute 100 lit. d'hypochlorite de soude à 2 % ClOH et 40 k. NaOH à 40° B., puis on chauffe à 70° C.

Il se forme un précipité blanc cristallin de dinitrodibenzyldisulfonate de Na, nettement différent par ses réactions du *p*.-nitrotoluène sulfoné.

Ce nouveau corps (24 k. dans 300 k. eau chaude) traité 1/2 h., à 70° C., par NaOH (50 k. à 40° B.) se transforme en une couleur teignant directement le coton en jaune. La présence d'un peu d'alcool accélère la formation de la couleur.

Les réductions alcalines (p. ex. NH^3 et Zn, qui sont sans influence sur le *p*.-nitrotoluènesulfo) transforment ce nouvel acide en colorant jaune.

Ce corps se condense facilement comme le *p*.-nitrotoluènesulfo, avec les diamines, aminophénols, les sulfobases de la série thiobenzénylique, les amines, etc.

Ex. V : 24 k. dinitrobenzyldisulfonate de Na; 11 k. *p*.-phénylènediamine; 300 lit. d'eau et 50 k. NaOH à 40° B. La couleur formée teint directement le coton en orangé et se laisse diazoter sur la fibre; avec le *p*.-aminophénol (Ex. VII), on a une couleur qui diffère du *jaune brillant* (diaminostilbènedisulfo + 2 mol. phénol) probablement par la présence d'un groupe azoxy.

La déhydrothio-*p*.-toluidinesulfo se condense avec l'ac. dinitrodibenzyldisulfo, à mol. égales.

Les couleurs précédentes peuvent aussi se former en oxydant les produits de la réaction du *p*.-nitrotoluènesulfoné avec les mêmes substances.

Les réducteurs transforment les couleurs des ex. IV à VII en couleurs plus orangées.

EXTRAITS ET MATIÈRES TANNANTES. — **Transformation d'extraits pour teinture et tannerie en nouveaux produits de plus grande valeur industrielle, par l'action des bisulfites, sulfites ou hydrosulfites de soude, potasse, etc.** [*Lepetit, Dollfus et Ganser*] (B. F. 265693, 20 avril 1896. Add. du 1er juil. 97).

Ex. *a*) On chauffe, à 90-100° C, en remuant, 1000 k. quebracho à 26° B. avec 76 k. NH^3 diluée de son poids d'eau, avec ou sans adjonction de sulfite de soude. On arrête quand un échantillon se dissout sans grand trouble dans beaucoup d'eau froide.

b) 100 k. extrait de quebracho à 26° B., 76 k. NaOH à 10° B. et 20 k. sulfite de soude à 30° B. sont traités de même.

c) On chauffe, dans une vaste chaudière, 1000 k. extrait de quebracho, 80 k. CO^3Na^2 dissous dans 100 lit. d'eau, ou une quantité équivalente de potasse, de bicarbonate de soude, de potasse ou d'ammoniaque.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT. — **Blanchiment dans le vide par l'ac. sulfureux** [*Floquet et Bonnet*] (B. F. 263251, 20 janv. 97. Add. du 22 juill. 97).

On fait agir l'ozone, avant ou après l'ac. sulfureux ou en mélange avec lui.

Système de blanchiment par réaction à l'état naissant et intermoléculaire au sein même de la matière à blanchir [*Tabary*] (B. F. 269625, 14 août 97).

Ex. : On imprègne les fibres à blanchir (le lin en particulier) d'un hyposulfite ou d'un nitrite alcalin et passe ensuite en acide. Il se forme de l'ac. sulfureux ou de l'oxyde d'azote dont l'état naissant favoriserait le blanchiment du lin et permettrait de supprimer ou de diminuer la durée de l'exposition sur pré.

MORDANÇAGE. — **Procédé de mordançage des mat. fibreuses pour la teinture** [*Seidel*] (B. F. 270069, 31 août 97).

On remplace, dans le mordançage de la laine par le chrome, les ac. organiques par les lessives résultant de la fabrication de la cellulose par le bisulfite. Ces lessives sont employées telles quelles ou purifiées, ou on en extrait la matière qui sert ensuite au mordançage.

TEINTURE. — **Procédé pour obtenir un fixage vapeur régulier sur les pièces ou tissus imprimés** [*Giester et Dabert*] (B. F. 268242, 28 juin 97).

Ce procédé intéresse plus particulièrement les tissus de laine. On place deux cadres mobiles étoilés, dont les rayons sont garnis de pointes aux extrémités d'un axe. On épingle le tissu sur ces pointes par ses lisières, puis on enroule et écarte les cadres pour tendre les pièces, et on place le tout horizontalement dans une cuve fermée. On introduit la vapeur par le haut, le tambour portant la pièce ayant un mouvement de rotation.

APPRÊTS. — **Procédé de plissage ou bouillonnage des tissus** [*Crépet et Ratiguier*] (B. F. 267110, 21 mai 97. Add. du 20 août 97).

Nouveau procédé d'application des apprêts sur les tissus [*Duverger et Germain*] (B. F. 268336, 30 juin 97).

On pulvérise sur les tissus, à l'aide d'un courant de vapeur, d'air ou d'un gaz chaud, les matières solides ou liquides servant à apprêter.

Procédé de foulage, teinture et apprêts des lacets foulés [*Renard frères*] (B. F. 268531, 7 juill. 97).

On teint les lacets au foulon, avec des colorants solubles et insolubles, en présence d'un silicate alcalin qui donne à l'apprêt la raideur voulue.

MERCERISAGE. — **Nouveau procédé et appareil pour mercériser le coton à l'état d'écheveaux** [*J. Kleinewefers Söhne*] (B. F. 265164, 19 mars 97. Add. du 14 août 97) (1).

Application de la force centrifuge au mercerisage des tissus tirés à poil (velvet, velours, flanelle, etc.).

Les pièces sont enroulées, sans être tendues, sur l'arbre perforé d'une encreuse, chaque pli étant séparé par deux bandes conductrices longues et flexibles.

Procédé chimique de mercerisage des fibres textiles sans rétraction [*A. Pinel*] (B. F. 269380, 6 août 97).

(1) Voy. *R. M. C.*, I, p. 320 et II, p. 124.

Emploi d'une solution alcoolique de soude additionnée de résine pour empêcher le retrait du tissu mercerisé [*Vanoutryve*] (B. F. 269550, 11 août 97).

On vaporise les fils ou étoffes de coton mercerisés à l'état tendu. Pour cela, on enroule, en exerçant une tension en longueur et en largeur, le tissu mouillé sur un cylindre tournant perforé placé au-dessus d'une cuve renfermant la soude. On vaporise en faisant arriver la vapeur au centre du cylindre.

Pour les fils, on les plonge dans la soude tendus sur un cadre que l'on met ensuite en autoclave pour le vaporisage.

Procédé permettant de donner au coton l'aspect brillant de la soie [*Thate*] (B. F. 269700, 17 août 97).

On laisse les fibres, 1/4 h. à 1/2 h., à 15° C., dans de la potasse à 35° B., on les essore, sèche à 25° C. et lave en bain chaud de savon.

Procédé pour donner à la laine en flocons ainsi qu'aux tissus de laine le brillant et le toucher de la soie, en évitant tout feutrage [*Lecomte et Deprès*] (B. F. 270029, du 2 sept. 97).

On manipule 1/2 h., à 30-35° C., la laine dans de l'eau de brome renfermant de 5 à 10 % de brome du poids de la laine. On rince, teint et termine le traitement par un bain de savon, puis un bain acide.

VISCOSE. — **Perfectionn. dans l'impression, le collage et l'apprêt des fibres textiles végétales** [*Viscose-Syndicate L^d*] (B. F. 271145, du 8 oct. 97) (1).

Impression en blanc. — On mélange 49 k. kaolin dans 45 lit. d'eau et on ajoute 50 k. d'alcali-cellulose agité 1/2 h. avec 5 k. sulfure de carbone. L'alcali-cellulose doit avoir la composition suivante :

Cellulose	25
Soude caustique	12
Eau	63
	100

On laisse une nuit, broie dans un moulin et tamise.

La couleur est imprimée avec des rouleaux profondément gravés ; on sèche, laisse une nuit, vaporise une heure, lave et savonne. Après quoi, on blanchit en chlore (0,1 %) et laisse une nuit. On acidule en SO^4H^2 à 2,5 %, lave et sèche.

On peut incorporer à la cellulose d'autres pigments et certaines matières colorantes.

Charge et apprêt. — On passe le tissu dans une solution renfermant de 5 à 10 % de cellulose ; l'excès est enlevé à la racle ou par des rouleaux exprimeurs. Pour décomposer la solution et fixer la cellulose à l'état insoluble sur le tissu, on peut : 1° sécher à la vapeur sur tambour ; 2° exposer à l'air avec ou sans chaleur ; 3° vaporiser ; 4° passer dans une solution de sel ammoniac ou de sel marin bouillant. On lave ensuite.

La cellulose est employée soit seule, soit mélangée à du kaolin ou autres.

(1) Voy. *R. M. C.*, t. II, p. 49.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÉVRE.

Corbeil. — Imprimerie Ed. Crété.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 15 Tome II. 1er mars 1898.

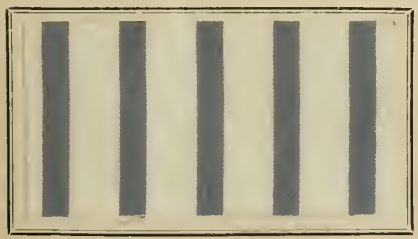
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° III

N° 17. — **Citronine diphényle** (2 °/) sur tissu soie et coton (*Geigy*).

N° 18. — **Bleu sulfone acide R.** (3 °/₀) (*Bayer*).

N° 19. — **Indigo naturel raffiné.**

N° 20. — **Indigo artificiel** *B. A. S. F.*



N° 21. — **Noir alizarine S. R. A.** (*Badische*)

N° 22. — **Lanafuchsine** (*Cassella*).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 16. — Tome II — 1er avril 1898

163

SUR UNE NOUVELLE MATIÈRE COLORANTE BLEUE TEIGNANT LES OXYDES MÉTALLIQUES

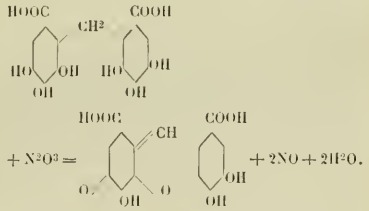
Par M. R. MÖHLAU.

Tandis que les oxyfluorones trouvées par R. Möhlau et P. Koch (1) ont été obtenues à plusieurs reprises dans la série du benzène et du naphtalène, on n'a décrit, jusqu'à présent, qu'un seul dérivé carboxylé de l'oxyfluorone, c'est l'acide carbonique fluorone hydroxylé. Ce sont MM. I.-F. Hewitt et F.-G. Pape (2) qui, à force d'oxyder la citraconfluorescéine diacétylée, ont obtenu cet acide dont l'hydroxyle est lié au carbone méthanique et qui, fait remarquable, ne possède aucun dichroïsme en solution alcaline.

En essayant de transformer les acides carboniques alcoylènediphénole, je ne suis parvenu à un résultat positif qu'avec l'acide méthylènedigallique cristallisé et presque insoluble dans l'eau.

Acide dicarboxylé de la formaldéhydetrioxyfluorone. — Si l'on dissout, dans l'acide sulfurique concentré et froid, l'acide méthylènedigallique et si l'on chauffe peu à peu au bain-marie cette solution jaunâtre, on observe, le thermomètre étant à peu près à 50° C., l'apparition d'une couleur d'abord verte puis bleu intense. Si l'on continue à chauffer pendant un certain temps, la coloration devient violette; la masse entière se solidifie, prend la forme d'une bouillie noire et dégage une grande quantité d'acide sulfureux. Ces phénomènes n'ont pas de rapport avec la formation de la nouvelle matière colorante; et je n'ai pas réussi à éclaircir les causes de cette réaction. Je n'obtins pas un meilleur résultat en opérant avec les chlorures de zinc et d'aluminium qui sont employés avec tant de succès dans la production des oxyfluorones. C'est à l'aide de l'acide sulfurique nitroxylé dissous dans l'acide sulfurique concentré que je suis arrivé à transformer facilement l'acide méthylènedigallique en matière colorante voulue.

J'ai opéré avec succès de la manière suivante : 10 gr. de l'acide méthylènedigallique séché à 100° C. sont dissous, en les remuant, dans trente fois leur poids d'acide sulfurique concentré, et on chauffe à une température qui ne dépasse pas 70° C. La solution bleue refroidie à la température ordinaire on ajoute, en remuant, la quantité calculée d'une solution d'acide sulfurique nitrosylé; soit, pour les proportions indiquées, 2 c. c. 15 contenant par centimètre cube 1 gr. 34 N^2O^3. Il se déclare une réaction immédiate que l'on suit par l'élévation de température et de dégagement de NO. La réaction s'exprime par cette équation :



Après avoir ajouté le nitrosyle, on laisse la masse tranquille pendant vingt-quatre heures dans un vase couvert pour achever la réaction; puis on fait déposer la matière colorante qui s'est formée. On l'obtient sous une forme bien cristallisée en exposant, pendant un certain laps de temps à l'air humide, dans des bassins, la solution d'acide sulfurique. La précipitation s'effectue également en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu (1/1), mais il faut faire attention que la température ne dépasse pas 35° C. Quand la dilution est poussée à ce point, qu'une élévation de température ne se manifeste plus, on ajoute lentement un acide

(1) *Berichte*, **27**, 2887.
(2) *Berichte*, **29**, 2824.

sulfurique affaibli 1 : 10, jusqu'à ce que la matière colorante soit précipitée tout entière. C'est en opérant de cette façon que l'on obtient des cristaux transparents d'un beau rouge rubis et prismatiques qui sont une combinaison de la couleur avec l'acide sulfurique. Quand on les traite par l'eau, ils deviennent tout de suite opaques et se désagrègent en formant des cristaux irréguliers. On lave soigneusement le produit ainsi obtenu et on le fait bouillir à plusieurs reprises avec l'eau et l'alcool. Le rendement est de 70 % de l'acide méthylènedigallique employé.

La matière colorante étant insoluble dans les liquides employés pour faire cristalliser les corps organiques, on la purifie pour l'analyse en la dissolvant, encore une fois, dans l'acide sulfurique concentré et la précipitant de la manière déjà indiquée.

La substance exempte d'azote et de soufre était séchée à 105° C.

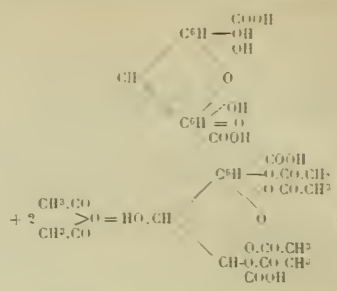
L'analyse a donné les chiffres suivants :

				Calculé pour $C^{15}H^{8}O^{9}$.
Trouvé pour C :	54.05	54.26	54.04	54.21
Trouvé pour H :	2.88	2.53	2.86	2.40

L'acide dicarboxylé de la formaldéhydetrioxyfluorone forme une poudre violette et cristalline. Il se dissout peu dans l'eau bouillante et difficilement dans les solvants organiques ordinaires. Il se dissout dans l'acide sulfurique en donnant une solution rouge jaunâtre sans dichroïsme (la galléine non plus n'a pas de dichroïsme dans la même solution), et dans les carbonates, acétates et borates alcalins, avec une couleur violette. L'ammoniaque et les alcalis caustiques le dissolvent avec une couleur bleue ou bleu verdâtre. Toutes ces solutions sont également sans dichroïsme.

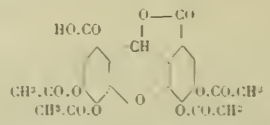
Comme matière colorante teignant les mordants métalliques, elle se combine avec les oxydes des métaux en formant des laques difficilement solubles ou insolubles. En précipitant sa solution ammoniacale par le chlorure de calcium ou de baryum, on obtient les sels correspondants formant des dépôts bleus, floconneux et presque insolubles. Les laques avec les oxydes d'urane, de cérium, de nickel, de cobalt, d'étain, d'aluminium, de fer et de chrome sont insolubles et d'une couleur bleue ou bleu verdâtre. Le laque de chrome devient vert foncé en le traitant par le bichromate de potasse et l'acide acétique.

Dérivé acétylé. — L'acétylation de l'acide dicarboxylé de la formaldéhydetrioxyfluorone devrait se faire dans le même sens que l'aurine qui donne une aurine tétracétylée. L'équation serait :



Au lieu de ce dérivé, il se forme un autre produit contenant une molécule d'eau en moins, et résultant de l'élimination des éléments de l'eau entre les groupes du carbinol et du carboxyle.

La constitution de ce nouveau corps serait donc :



Pour l'obtenir, on chauffe, pendant 4 heures, au bain d'huile, des quantités égales de matière colorante et d'acétate de soude desséché, avec la quantité quadruple d'acide acétique cristallisable. On verse la masse liquide dans l'eau froide et on la fait digérer jusqu'à ce qu'elle soit entièrement figée. Ce produit est porphyrisé, lessivé avec de l'eau chaude et desséché. En le faisant cristalliser dans de l'alcool, il forme des lamelles incolores, brillantes, quelquefois disposées en forme d'éventail ; on les sèche à 100° C. pour l'analyse.

La combustion donna le résultat suivant :

Calculé pour $C^{19}H^{16}O^{12}$	C... 55.20		Trouvé	55.27, 55.55
	H... 3.20			3.70, 3.71

Le corps acétylé fond, en brunissant, à 140°,5-141°,5 C. ; il se dissout assez difficilement dans l'alcool, très difficilement dans le benzène, l'éther, l'alcool méthylique, un peu mieux dans le chloroforme et l'acétone. Chauffé plus longtemps avec la soude caustique, il éprouve un changement essentiel. Il se dissout sans couleur dans l'acide sulfurique concentré. La solution, laissée tranquille quelque temps, devient rouge, la matière colorante s'étant formée de nouveau, par suite probablement d'une saponification.

Dérivé benzoylé. — Pour l'obtenir, on chauffe, au bain d'huile, la matière colorante avec la quantité quadruple de chlorure de benzoyle. Dès 100° C., la réaction commence ; à 140-150° C. elle va augmentant. Le dégagement de HCl terminé, on verse le produit dans l'eau, et la masse rouge brun, tenace, ainsi précipitée, est traitée par l'eau jusqu'à ce que l'odeur du chlorure de benzoyle ait disparu. Le produit

fondu se solidifie en se refroidissant, il est porphyrisé, séché et chauffé avec du benzène. A cette solution chaude, on ajoute de l'alcool chaud jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler. Après quelques jours, il se dépose une quantité considérable de petits cristaux en forme de papillons, dépourvus de chlore et cristallisant dans l'alcool à 95 %.

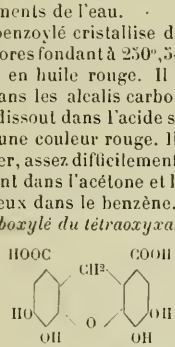
La substance est séchée à 110° C. pour l'analyse.

Calculé pour $C^{28}H^{20}O^{13}$.		$C^{56}H^{56}O^{25}$.	Trouvé.	
C.....	68.98	69.82	70.25	69.87
H.....	3.22	3.11	3.68	3.76

Par conséquent il ne s'agit pas d'un dérivé tétrabenzoylé ayant une composition analogue au dérivé acétylé, mais d'un produit formé de deux molécules de ladite combinaison avec perte des éléments de l'eau.

Le dérivé benzoylé cristallise dans l'alcool en prismes incolores fondant à 250°,5-252°,5 C. en se transformant en huile rouge. Il est insoluble dans l'eau, dans les alcalis carbonatés ou caustiques. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une couleur rouge. Il est peu soluble dans l'éther, assez difficilement dans l'alcool, plus facilement dans l'acétone et le chloroforme et encore mieux dans le benzène.

Acide dicarboxylé du tétraoxyxanthène.



Traité par l'hydrogène à l'état naissant, l'acide dicarboxylé de la formaldéhydetrioxyfluorone se transforme un acide dicarboxylé du tétraoxyxanthène. Le meilleur moyen de réduction consiste à employer le carbonate de soude et le glucose.

5 gr. de la matière colorante sont dissous dans un excès de carbonate de soude. On étend la solution violette jusqu'à 250 c. c., et, après y avoir mêlé une solution concentrée de 100 gr. de glucose, on la porte à l'ébullition. Il se forme une vive réaction et le liquide se décolore. On y ajoute 100 gr. de vinaigre radical, on la chauffe de nouveau et filtre à chaud. Par refroidissement de la solution filtrée, le produit de la réduction se précipite à l'état brut. On le filtre, le lave et le fait cristalliser, à plusieurs reprises, dans l'alcool à 50 %. Après avoir été chauffée à 130° C., pendant 17 heures, la substance destinée à l'analyse présente un poids constant.

	Calculé pour $C^{15}H^{10}O^{9}$.	Trouvé.
C.....	53.89	53.67
H.....	2.99	3.42

Dans l'alcool dilué ce leuco-dérivé cristallise en prismes agglomérés sous forme de boules. Il est difficilement soluble dans l'eau chaude, plus facilement dans l'acide acétique et l'alcool, facilement dans les alcalis et leurs carbonates. A l'air, la solution reprend la couleur rouge. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré se colore en rouge cerise quand on ajoute du nitroxyle par suite de la régénération de la matière colorante. Chauffé, le leuco-dérivé se décompose sans fondre. Chauffé au rouge avec de la poudre de zinc, il se transforme en xanthène.

Dérivé tétracétylé. — On chauffe 6 heures à 170° C., au bain d'huile, 5 gr. du leuco-dérivé avec 5 gr. d'acétate de soude desséché, et 25 gr. d'acide acétique cristallisable.

On verse dans l'eau le produit en partie solide; on triture les parties solides, filtre, lave et après avoir séché on fait cristalliser dans l'acide acétique à 50 % additionné d'un peu de charbon animal.

Voici l'analyse de la substance desséchée dans le dessiccateur :

	Calculé pour $C^{23}H^{18}O^{13}$.	Trouvé.
C.....	54.98	55.08
H.....	3.59	3.62

Le dérivé acétylé forme des lamelles incolores, brillantes, fondant à 241° C.

Il est insoluble dans l'éther, se dissout facilement dans l'acide acétique glacial, mais difficilement dans l'alcool.

(Université de Dresde, laboratoire pour la chimie et l'application des couleurs.)

170

SUR LE DOSAGE DE LA CHARGE DES SOIES

I. — Dosage de la charge de la soie

Par MM. R. GNEHM et G. SCHWARTZ.

Dans ces derniers temps, nous avons eu souvent à déterminer la quantité de charge dans des échantillons de soie. Dans la plupart des cas, ni la provenance, ni le titre de la soie, ni son degré de décreusage, ni la nature de la charge ne nous étaient connus.

Des essais qualificatifs et l'apparence extérieure des échantillons nous ont fait voir que (pour la plupart d'entre eux), à côté de composés métalliques, des composés organiques avaient dû être employés comme charge.

La seule méthode que nous connaissions comme pouvant, dans ces conditions, donner des résultats satisfaisants, est celle du dosage de l'azote dans la soie. Il est évident que cette méthode ne saurait donner de résultats certains qu'à la condition d'enlever, avant de procéder à l'analyse, toutes les substances autres

que la soie et renfermant de l'azote (bleu de Prusse, colle, phosphate d'ammonium, etc.). De la quantité d'azote trouvée, on déduira le poids de la fibroïne. Les premiers qui aient indiqué cette méthode sont : Saint-Claire Deville (1), Moyret (2), J. Persoz (3). Cependant le mérite d'avoir donné une description détaillée de la marche à suivre pour l'analyse appartient à O. Steiger et H. Grünberg, qui ont publié les résultats de leur travail dans une brochure, analysée dans ce journal même (4).

En suivant les indications de cette brochure, nous avons effectué de nombreuses analyses et sommes arrivés, en général, pour les soies teintes « en couleur », à des résultats très voisins de la charge réelle, dans tous les cas où il nous a été possible d'en connaître directement la quantité.

Mais les résultats ont été loin d'être aussi satisfaisants pour les soies noires, et nous allons faire voir que la cause réside dans le traitement auquel la soie est soumise avant la détermination de l'azote.

Pour enlever les substances étrangères, telles que le bois de campêche, l'oxyde ferreux, l'oxyde ferrique, le ferrocyanure de potassium, les éléments tinctoriaux, etc., les auteurs prescrivent, aux pages 7 et 18 de leur brochure, la méthode suivante. La soie est traitée :

1° Par HCl à 5 % à la température de 60° C. On répète ce traitement avec HCl jusqu'à ce que des quantités appréciables de bois de Brésil entrent en solution ; on est souvent obligé de le répéter cinq fois de suite.

2° La soie est chauffée pendant une (1/2) h., à 80° C., avec une solution de carbonate de soude à 2 %, etc.

La soie souple ou écrue doit être soumise, après ce traitement, à une ébullition pendant une heure avec une solution de savon à 25-30 gr. par litre. On lave bien et sèche les échantillons pour pouvoir les soumettre à l'analyse.

En suivant consciencieusement cette méthode, on obtient généralement pour la charge des chiffres beaucoup trop élevés, qui surpassent souvent le chiffre vrai de plus de 100 %. Cette différence est due aux pertes en fibroïne subies par la fibre sous l'influence du traitement énergique à l'acide chlorhydrique.

Pour le prouver, nous avons effectué un grand nombre d'expériences dont nous ne citons que les suivantes :

On a commencé par faire le dosage *direct* de l'azote par la méthode de Kjehldahl dans la soie employée (organsin italien décreusé). Pour nous assurer que le dégommage de la soie était complet, nous en avions traité un échantillon par une solution tiède de savon et exécuté de nouveau, après l'avoir lavé et séché, une détermination d'azote.

Les résultats de deux analyses sont :

	Azote. I	Azote. II.
Soie analysée directement....	17,65 %	18,17 %
— après le bain de savon.....	18,75 %	17,80 %

Ces chiffres concordants nous prouvent que la soie employée dans nos essais était complètement débarrassée de la séricine.

D'autre part, des écheveaux exactement pesés ont été traités, d'après la méthode en question, par HCl à 5 %, à la température de 60° C., et la perte en poids a été exactement déterminée.

En même temps on déterminait, dans le résidu, l'azote d'après Kjehldahl.

Le traitement à l'acide chlorhydrique a été répété quatre fois.

Les résultats sont les suivants :

1° Après le premier traitement par HCl à 5 % :

Perte en poids	2,2 %
Teneur en azote du résidu....	17,65 %

2° Une quantité pesée de soie, ayant subi le traitement (1°), perd, après un deuxième traitement avec HCl à 5 % à chaud :

En poids.....	3,48 %
Teneur en azote du résidu.....	17,15 %

3° De la soie, ayant subi deux fois le traitement à l'acide chlorhydrique, est traitée, pour la troisième fois, à chaud, de la même manière :

Nouvelle perte de poids.....	3,35 %
Teneur en azote de la fibre restante.....	16,15 %

4° Une échevette, ayant subi trois fois le traitement à l'acide, est traitée pour la quatrième fois avec HCl à 5 % à chaud. On trouve :

Nouvelle perte de poids.....	5 %
La teneur en azote du résidu se réduit à.	15,16 %

La perte totale de la soie, rapportée à 100, *après un traitement quatre fois répété à l'acide chlorhydrique à* 5 % *est, par conséquent, de* 14,03 *grammes.*

Ces expériences ont été répétées plusieurs fois sans que le résultat ait été sensiblement modifié.

Il reste encore à remarquer, qu'aux pertes causées par l'acide chlorhydrique de nature chimique peuvent s'en ajouter encore d'autres de nature purement mécanique ; la soie est, en effet, désagrégée à un tel point par l'action réitérée de l'acide, que, pendant les opérations

(1) Sainte-Claire Deville, *Essai sur le conditionnement*, p. 487.

(2) M. Moyret, *Le textile de Lyon*, livraison n° 25, 1880, p. 43.

(3) J. Persoz, Quelques notes sur l'essai des soies au point de vue chimique (*Monit. scient.*, 1887, p. 597). *Revue générale des matières colorantes*, etc., 1897, p. 360. Voir aussi H. Silberman : *Quantitative Bestimmung der Beschwerungsmittel in Seide* (*Chem. Ztg.*, 1896, n° 48, p. 473).

(4) *Revue gén. des mat. color.*, etc., 1897, p. 318.

qui suivent : lavage, filtration, etc., des parcelles de la fibre s'envolent et se perdent, sans qu'on s'en aperçoive.

Nos expériences montrent que *la fibroïne est attaquable par l'acide chlorhydrique à 5 % à chaud.* Il n'est donc pas permis d'employer, dans les dosages de la charge, des bains d'acide chlorhydrique à 5 %.

Ce fait explique les chiffres trop élevés, obtenus par nous (comme aussi par d'autres) dans le dosage de la charge des soies noires.

Sous l'influence du traitement réitéré par l'acide chlorhydrique à 5 % une partie de la fibroïne est détruite ; la teneur en azote, et, par suite, la quantité de fibroïne qu'on en déduit, diminuent, et, par conséquent, la quantité de charge — en rapport avec la perte en fibroïne — se trouve augmentée.

II. — Méthode pour le dosage de la charge des soies noires

Par MM. R. GNEHM et E. BLUMER.

Après avoir démontré, par de nombreuses analyses, que l'emploi de l'acide chlorhydrique à 5 % dans le dosage de la charge devait être exclu (1), nous avons essayé d'arriver au but par d'autres moyens.

Après de longs et vains efforts, nous nous sommes arrêtés à un procédé qui n'est qu'une modification peu considérable, mais essentielle ; de celui de Steiger et Grünberg.

Nous avons constaté, en effet, que l'acide chlorhydrique à 1 % suffit complètement pour enlever les substances étrangères (extrait de campêche, etc.), et que, d'autre part, l'acide à ce degré de dilution n'attaque point, dans les conditions où nous sommes placés, la fibroïne, comme nous l'ont bien prouvé une série d'expériences faites avec soin (2). Dans ces expériences, nous avons procédé comme il suit : Un poids connu de soie (au minimum 1 gr.) sèche ou dont on connaît l'humidité est soumis au traitement suivant :

1° La soie est chauffée avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 % (100 c.c.) à 60° C. ; la solution, qui se colore plus ou moins en rouge, est filtrée ; la soie restante est soumise de nouveau à ce même traitement, qui est répété jusqu'à ce que la dernière solution ait une teinte rouge claire très peu foncée. Deux ou trois digestions successives suffisent d'ordinaire, mais parfois on est obligé d'en faire 4, 5 ; nous avons même été jusqu'à 7.

2° La soie est bien lavée et traitée, pendant une heure, par une solution de carbonate de soude à 2 % à la température de 80° C. (on prendra 100 c.c. de cette solution). Ce traitement, lui aussi, doit être répété jusqu'à ce que la solution, additionnée d'un excès de chlorure ferrique, ne donne pas la réaction du bleu de Prusse. Ordinairement il faut répéter cette opération deux fois.

3° Pour terminer, la soie est cuite pendant une heure et demie dans une solution bouillante de savon (on prend 100 c.c. d'une solution, renfermant 25 gr. de savon par litre).

Dans la fibre restante, bien lavée et séchée, on dose l'azote d'après la méthode de Kjehldahl (voir Steiger et Grünberg, p. 12).

Il ne faut pas répéter ces opérations un nombre plus grand de fois qu'il n'est nécessaire, vu que pendant toutes ces opérations, filtrations, etc., de petites pertes mécaniques sont difficiles à éviter. Le point final n'étant pas facile à reconnaître, surtout pour ceux qui n'ont pas une grande habitude de ces sortes d'analyse, il est à recommander, surtout au commencement, de repéter plusieurs fois les analyses et les traitements qui précèdent.

Parmi les nombreux essais exécutés par nous, trois portèrent sur une soie dont nous pouvions connaître la provenance et la charge ajoutée ; ce qui nous a permis de contrôler notre méthode ; nous les choisissons donc comme exemples.

I. Un échantillon de trame de Japon, chargé à 96 % au-dessus de pari.

II. Un échantillon de trame de Japon, chargé à 50 % au-dessus de pari.

III. Un échantillon d'organsin italien jaune chargé à 53 % au-dessus de pari.

Analyse du I.

a) Dans la première analyse, la soie à essayer a été traitée :

5 fois par l'acide chlorhydrique.
3 fois par la solution de carbonate de soude.
1 fois par la solution de savon.

La teneur en azote du résidu = 6,91 %.

b) Dans une seconde analyse, la soie a été traitée :

4 fois par l'acide chlorhydrique.
2 fois par la solution de soude.
1 fois par la solution de savon.

La teneur en azote du résidu = 7,08 %.

Dans cette dernière analyse, le second traitement à la soude donnait encore une très faible réaction de bleu de Prusse.

Calcul de la charge pour l'essai a). — En posant la perte en poids causée par le dégommage de la soie égale à 18 % (perte qu'on observe souvent dans le cas de la soie du Japon).

Poids de la soie employée..... $0^{gr},2742$
Poids de l'azote trouvé..... $0^{gr},018974$

$$\text{Fibroïne} = 5,455 \times 0,018974 = 0^{gr},10350$$

$$\text{Séricine} = \frac{18 \times 0,10350}{82} = 0^{gr},02272.$$

(1) Voyez la précédente note de MM. Gnehm et Schwartz.

(2) M. Steiger a eu la bonté de nous communiquer ultérieurement qu'il emploie dans ses analyses, non pas de l'acide chlorhydrique à 5 %, mais un acide plus dilué, et que c'est uniquement par mégarde que cette indication s'est glissée dans le texte de sa brochure.

Pour le poids de l'écru on en déduit :

$$\begin{aligned} \text{Fibroïne} &= 0{,}10350 \\ \text{Séricine} &= 0{,}02272 \\ \hline & \quad 0{,}12622 \\ + 11\ \% \text{ eau} &= 0{,}01388 \\ \hline \text{Poids de l'écru} &= 0{,}14010 \text{ gr. (1)}. \end{aligned}$$

Si l'on désigne par S le poids de la soie chargée employée, par R celui de l'écru, la charge est donnée par la formule.

$$\text{Charge} = \frac{S - R}{R} \times 100$$

$$= \frac{0{,}2742 - 0{,}14010}{0{,}14010} = 95{,}71\ \%$$

En posant la perte par le dégommage égale à 20 % (au lieu de 18 %), on arrive pour la charge, par le même calcul, au nombre de 90, 95 %.

Calcul de la charge pour l'essai b. — En admettant la perte par dégommage égale à 18 %.

$$\begin{aligned} \text{Soie employée} &= 0^{gr}{,}2469 \\ \text{Azote trouvé} &= 0^{gr}{,}017475 \\ \text{Fibroïne} &= 0{,}017475 \times 5{,}455 = 0^{gr}{,}095325 \\ \text{Séricine} &= 0^{gr}{,}020925. \\ \text{L'écru} &= \text{fibroïne} + \text{séricine} + 11\ \%\ H^2O = 0{,}129031 \\ \text{Charge} &= 91{,}34\ \% \end{aligned}$$

Si l'on pose la perte par dégommage égale à 20 %, la charge calculée se réduit à 86,69 %.

Ces résultats montrent que de légères différences dans la teneur en azote, qui sont encore au-dessous de la limite des erreurs expérimentales, produisent des différences très considérables dans la quantité de charge calculée.

Résultats trouvés :

6,91 % d'azote correspondent à 95.72 %, respectivement 91,36 % en posant la perte par dégommage égale à 18 %).

7,08 % d'azote correspondent à 90,95 %, respectivement 86,64 % (en la posant = 20 %).

La charge réelle est égale à 96 % au-dessus de pari.

Analyse du II.

Une quantité pesée de soie a été traitée :

7 fois par l'acide chlorhydrique.
2 fois par la solution de soude.
4 fois par le bain de savon.

Les résultats de deux dosages d'azote sont :

9,10 % et 9,00 %, *moyenne* : 9,05 %.

En partant de ce dernier chiffre (9,05 %) on trouve pour la charge 49,66 % (perte par dégommage supposée égale à 18 %) ou 45,99 % (en supposant cette perte égale à 20 %). La charge effective était de 50 %.

Analyse du III.

La soie a été traitée :

4 fois par l'acide chlorhydrique.
3 fois par la solution de soude.
1 fois par la solution de savon.

(1) En admettant la teneur en azote de la fibroïne à 18,33 %.

Les résultats de deux dosages d'azote sont :

8,51 % et 8,36 %, *moyenne :* 8,43 %

Prenant cette moyenne pour base du calcul, on trouve pour la charge :

48,89 % (en posant la perte par dégommage égale à 24 %).
52,81 % (en la supposant égale à 22 %).
La charge réelle était de 53 %.

On voit, par les exemples cités, qu'il n'est pas toujours possible d'arriver à des résultats très précis. Si la perte en poids causée par le dégommage n'est pas connue, et si l'on prend pour base du calcul un chiffre qui s'éloigne trop de la vérité, la charge calculée pourra parfois s'écarter de la charge effective de 5 à 10 %. Pour éviter ces différences, on tâchera, autant qu'il est possible, de se procurer des renseignements sur la provenance et le titre de la soie, aussi bien que sur la perte qu'elle a éprouvée au dégommage. Cependant, même dans les cas où ces renseignements manquent, les analyses consciencieusement conduites amèneront à des résultats suffisants pour les besoins de l'industrie. En effet, des erreurs même de 5-10 % n'ont qu'une influence très faible sur l'appréciation des produits et résultats industriels, surtout dans les cas où il s'agit de charges considérables.

(Zurich, laboratoire de chimie technique de l'École polytechnique fédérale.)

169

Rongeage des couleurs directes par l'hydrosulfite

Par M. Émile BLONDEL.

Les couleurs directes, dont l'emploi va se généralisant de jour en jour, ne sont pas sans présenter, en regard de leurs qualités, quelques défauts.

Le plus grave est sans contredit cette fâcheuse propriété, que, plus ou moins, elles possèdent toutes, de maculer les blancs au savonnage.

Dans les teintes claires variant du gris au bleu, cet inconvénient quand il n'excède pas la teinte d'azurage a peu d'importance, mais il n'en est pas toujours ainsi.

Bien des ménagères, encore confiantes dans les qualités qu'elles avaient coutume de rencontrer alors que, dans les tissus façonnés blancs et couleurs, on se contentait d'associer les genres garancés, le bleu d'indigo et le noir d'aniline, éprouvent de fâcheuses déceptions au blanchissage de certaines étoffes colorées.

Le rouge Congo, premier-né de cette série, s'est trouvé d'autant mieux accueilli à la vente qu'il présentait sur le rouge d'alizarine quantité d'avantages à l'emploi : teinture plus unie

nuance plus brillante, douceur au toucher, et surtout indégorgeabilité absolue au frottement, dépourvu de cette odeur huileuse caractéristique, et enfin d'un prix plus modique.

On conçoit qu'employées en uni, des étoffes ainsi teintes aient pu justifier la dénomination de grand teint, lorsqu'on les savonnait à part du blanc, et qu'elles n'étaient pas destinées à subir l'action de la lumière.

Mais combien de fois n'est-il pas arrivé que, trop confiant dans l'énoncé de la qualité, on négligeait de prendre les plus élémentaires précautions.

Si quelques couleurs peuvent impunément subir les opérations, très diverses, suivant l'usage et le milieu, du blanchissage, il faut bien admettre que la simple prudence conseille de ne jamais traiter du linge coloré avec du linge blanc.

Faute d'observer cette précaution, on s'expose à des bavures, considérées souvent et à bon droit comme indélébiles.

Nous avons été consulté dans une circonstance analogue afin de fournir un moyen de décolorer toute une lessive absolument maculée de jaune de chrysophénine par l'enluminure jaune d'un service à thé.

La plupart des pièces étaient jaune soufre.

Cette couleur est, on le sait, inattaquable au chlore.

L'application du sel d'étain était difficile comme rongeant et nous paraissait au moins risquée, sur des pièces extrêmement délicates.

L'hydrosulfite, que nous n'avions jamais songé à employer en pareil cas, nous a donné en bain bouillant et très dilué les meilleurs résultats.

Nous avons même pu par ce procédé ronger sans difficulté, et tout comme de l'indigo, des jaunes intenses, des noirs et des bleus diazotés; un peu plus difficilement, du rouge Congo, de benzopurpurine, de paranitraniline.

Le noir d'aniline en bain assez concentré et un peu alcalin, est totalement réduit. Lavé de suite, il se réoxyde en reprenant sa tonalité primitive; il en est de même du noir Vidal.

On peut ainsi caractériser la valeur intrinsèque des noirs d'aniline, en démasquant les sous-bassements azoïques parfois employés.

On peut, dans des filés teints avant filature et mélangés noir diamine et noir aniline, établir la proportion de chacun d'eux.

Enfin, dans maintes circonstances, cette méthode, que nous avons vue appliquer au dosage quantitatif des matières colorantes par M. Ad. Renard, fournira, en fabrication, le moyen de réparer des accidents; au besoin de décolorer complètement des fils ou des tissus teints avec les couleurs directes si tenaces à tous autres agents.

Il y a décomposition en leucobase qui ne se réoxyde pas, et, ce qui est particulièrement intéressant, pas le moindre danger d'altération de la fibre.

Il est loin d'en être de même avec les oxydants.

Rouen, mars 1898.

Sur l'application de sels du groupe de cérium dans la teinture

Par M. R. GNEHM.

L'application des sels du groupe de cérium dans la teinture fait l'objet d'une demande de brevet allemand déposée il y a peu de temps (1). D'après la revendication de ce brevet, les azotates et les sulfates de cérium, didyme et lanthane pourraient être employés comme mordants aussi bien que comme colorants. Des précipités colorés se forment lorsque le tissu, mordancé avec les sels de cérium, est immergé dans une solution ammoniacale ou alcaline d'eau oxygénée; on peut employer les sels de cérium seuls ou en combinaison avec les sels de cuivre, de fer, etc., en mélange avec du tannin, etc.

Il y a déjà nombre d'années que j'ai tiré profit de cette propriété des sels de cérium de jouer le rôle de mordant par rapport à certaines couleurs. Lorsque, en 1878, le bleu d'alizarine apparut sur le marché (il s'agissait alors de la couleur insoluble, la combinaison bisulfitique n'étant pas encore connue à cette époque), les méthodes pour le fixer faisant défaut, j'ai essayé, étant coloriste dans une fabrique d'impression de coton, Blumer frères et C°, à Schwanden (Glarus), de fixer la couleur au moyen du soi-disant « cerbisulfate », qui était alors utilisé, comme on le sait, pour développer le noir d'aniline. En employant ce sel, seul ou combiné à d'autres sels métalliques, comme par exemple les sels de chrome, j'ai pu arriver à des résultats assez satisfaisants. Je trouve dans mes notes de laboratoire les données suivantes :

Mordant pour le bleu d'alizarine. — Foularder avec :

50 gr. dextrine
1/2 lit. acétate de chrome 15° B.
10 gr. « cerbisulfate »

sécher, fixer, teindre dans un bain de pâte du bleu d'alizarine, laver, etc.

Impression d'une couleur composée comme il suit :

1/2 lit. eau } cuire et ajouter :
50 gr. amidon }
200 gr. dextrine ;

laisser refroidir et additionner de :

20 gr. cerbisulfate, mélangé avec
30 gr. acétate de soude et
1/2 lit. eau,

sécher, fixer, teindre, etc.

(1) Demande de brevet K. 15509 du 14 avril 1897, par Bernhard Kosmann Dr., Charlottenburg. Voir de même : *Jahresberichte über die Leistungen der Chem. Technologie*, etc., pour 1896, p. 451, par Ferd. Fischer, 1897. Voir aussi : *Soc. ind. de Mulhouse*, proc. verb., p. 156 de cette Revue.

On obtient par ce procédé des colorations assez vives, mais de nuance peu foncée.

(Zurich, laboratoire de chimie technique de l'École polytechnique.)

Comme M. Gnehm, nous pouvons dire que l'emploi du cérium en teinture n'est pas nouveau. L'année dernière, il a paru sur ce mordant un travail anglais qui concluait à son peu d'intérêt. C'est là une erreur; il est probable que l'auteur n'a pas employé une bonne méthode de fixation. Horace Kœchlin, qui a beaucoup étudié l'application du cérium comme mordant, a laissé à ce sujet des notes que nous pourrons peut-être publier en les complétant.

L. L.

165

DES MORDANTS DANS LA TEINTURE ET L'IMPRESSION

Par M. Ch. GROS-RENAUD.

XIV. — L'ALBUMINE COMME MORDANT

L'albumine peut être considérée comme mordant proprement dit, c'est-à-dire que, fixée sur tissu, elle attire les colorants comme le ferait un mordant métallique; d'un autre côté, l'albumine en dissolution et mélangée de couleurs, dissoutes ou non, les fixe en se coagulant. Cette fixation est assez énergique pour supporter un fort lavage et au besoin un savonnage assez prolongé.

ALBUMINE DES ŒUFS.

Les premières applications du blanc d'œuf dans la toile peinte remontent au commencement de ce siècle et doivent être attribuées à J.-T. Gonin père; ses produits, ou *gris indélébiles*, obtenus avec le blanc d'œuf et le gris charbon, figuraient à l'Exposition de Paris de 1823.

C'est à la suite de la découverte, par Guimet, du bleu outremer artificiel (1827) que l'on commença à voir, dans le commerce, de l'albumine desséchée.

Vers 1847, M. Daniel Dollfus-Ausset proposa l'albumine fixée sur tissu comme mordant pour la teinture de l'orseille. Cette application de l'albumine est la première qui ait été faite depuis la publication du mémoire d'Haussmann sur les mordants organiques.

Depuis cette époque, et surtout depuis l'apparition des nouvelles couleurs de la houille, du vert de chrome Guignet, l'emploi de l'albumine d'œuf s'est tellement développé que des maisons en employaient des centaines de kilog. par jour, soit comme mordant proprement dit, soit comme couleur plastique.

On appelle généralement albumine le blanc d'œuf. Ce n'est pas tout à fait exact, car le blanc d'œuf est le liquide mucilagineux obtenu directement de l'œuf après la séparation du jaune; ce liquide visqueux ne peut être employé tel; c'est l'emploi de ce liquide qui a beaucoup retardé l'usage en impression de l'albumine, ce blanc d'œuf renfermant 90 % de liquide albumineux et 10 % de matières mucilagineuses d'un effet funeste pour l'impression et qu'il faut séparer de la partie liquide et limpide, la seule utilisable.

En passant je dirai que les jaunes d'œuf (40 lit.) ont été utilisés, bouillis pendant 1/2 h. avec 10 litres soude caustique à 38° B., pour remplacer le savon dans bien des circonstances.

Pour rendre l'albumine d'œuf propre à l'impression, on casse les œufs et on en sépare les blancs que l'on met dans un baquet; quand on a à peu près une centaine de litres, on laisse en repos pendant 3 à 4 jours (1). Après ce temps, il s'est produit une séparation entre le liquide ne renfermant que l'albumine et les parties mucilagineuses impropres à tout usage. On met alors le liquide albumineux dans des plaques à rebords ayant 45 centim. de longueur, 35 centim. de largeur et environ 3 centim. de hauteur; dans chaque plaque on met 1 litre de liquide. Les plaques garnies sont mises dans des chambres chaudes chauffées à 45 ou 50° C., et au bout de 3 à 4 jours le liquide se trouve desséché et chaque plaque renferme 15 gr. d'albumine en couche mince et friable. Avec 100 lit. eau albumineuse, on doit obtenir 18 k. albumine sèche.

Pour produire 50 k. albumine sèche, il faut 1480 douzaines d'œufs de poules ou 17 760 œufs.

L'albumine obtenue dans ces conditions est très soluble, on peut en dissoudre 750 gr. par litre eau, la solution marque 14° B. Une dissolution à 500 gr. par litre d'eau ne marque que 13° B.

Pour faire la dissolution de l'albumine dans l'eau, il y a quelques précautions à observer. Il faut prendre de l'eau chaude à 40-50° C. au plus; on fait couler l'albumine dans cette eau contenue dans un pot en grès, de façon que l'eau surnage l'albumine et, *sans remuer*, on laisse l'albumine se *déliter* dans l'eau chaude pendant 3 à 4 h. Au bout de ce temps, on remue fortement et tout se trouve dissous. Si on remue de suite après avoir mis l'albumine dans l'eau, on obtient un magma collant qui demande quelquefois 24 h. pour se dissoudre.

On ajoute souvent à la dissolution 1/20 ou 1/30 d'essence de térébenthine ou d'huile ou un mélange des deux pour empêcher l'albumine de mousser.

Quand il s'agit de teindre les tissus mordancés

(1) Une addition d'acide acétique peut provoquer la même séparation.

en albumine en diverses couleurs, telles que violet, fuchsine, pourpre, acide picrique, etc., on imprime la couleur suivante :

10 lit. eau albuminée à raison de 500 gr. albumine par litre eau ;
20 lit. eau gommée Sénégal à 250 gr. gomme par litre, et, si la couleur est destinée pour bleu, violet, pourpre, etc., on colore la couleur avec :
1 k. outremer bien délayé.

Après l'impression de la couleur, on vaporise les pièces pendant 1/2 h., puis on lave et teint en portant au bouillon que l'on maintient 1/2 h. également en prenant, suivant la nuance et suivant le violet d'aniline, de 15 à 25 gr. de violet d'aniline pour 100 mètres tissus jaconas. On lave, sèche et, pour le blanc, chlore à la vapeur.

On peut faire double nuance; la nuance foncée est imprimée avec :

10 lit. eau albumine à 500/1000 ;
450 gr. outremer en poudre que l'on délaye à part.

On peut également joindre, à ces deux couleurs, du noir, p. ex.

20 lit. extrait de campêche à 6° B.
2 k. amidon blanc ;
1 k. dextrine blonde, cuire et, à chaud, ajouter :
1 k. 250 prussiate rouge de potasse en poudre, puis à froid,
500 gr. acétate de chrome à 13° B.

Pour teindre en fuchsine on imprime la couleur suivante :

6 lit. eau d'albumine d'œuf à 500 gr. par lit. ;
6 lit. eau de gomme Sénégal 300/1000, auxquels on a eu soin d'ajouter pour colorer ;
3 gr. fuchsine cristallisée dissoute à chaud dans un peu d'eau.

Après l'impression, on vaporise 1/2 h., puis on lave convenablement et teint comme suit :

Dans une cuve garnie intérieurement en zinc, on met 7-800 lit. eau et ajoute, pour chaque pièces de 100 mètres jaconas, de 10 à 25 gr. fuchsine, dissoute préalablement dans l'eau. On ajoute 400 cc. ammoniaque, entre les pièces et fait marcher à froid pendant 3/4 h. à 1 h. jusqu'à la nuance désirée. On sort, lave et sèche. Pour le blanc on colore soit à la vapeur, soit par tout autre moyen. Le chlore coupé à 1/30 ou à 1/40 suffit.

On peut au besoin imprimer, avec la couleur albumine, le noir qui est indiqué précédemment pour le violet.

Rose, lilas, bleu, jaune. — En passant les pièces ainsi obtenues dans divers colorants, on obtient les roses, lilas, bleus, etc., que l'on désire obtenir. Il faut éviter les cassures pendant la teinture en surveillant bien cette opération.

L'emploi de l'albumine comme mordant plastique, c'est-à-dire pour fixer, sur le tissu, les poudres, les pâtes, laques ou liqueurs colorées, est des plus faciles. Tantôt on prend des dissolutions d'albumine faites d'avance à raison de 500 ou 750 gr. par lit. d'eau. Tantôt on met l'albumine en nature dans diverses dissolutions colorées. En vue d'économie ou pour augmenter la consistance, on ajoute souvent d'autres épaississants tels que empois d'amidon, gomme Sénégal, dextrine, gomme adragante, etc., en proportions variables.

Cependant il ne faut pas abuser de ces épaississants. Il va de soi que pour fixer un outremer foncé il faut plus d'albumine que pour une nuance pâle.

Outremer à l'albumine. — Dans l'impression de cette couleur au rouleau, il faut éviter l'action funeste de lames d'acier. C. Kœchlin a conseillé l'addition judicieuse du bisulfite de soude à la couleur; de cette façon, les couleurs pâles principalement conservent toute leur fraîcheur, surtout si on a encore soin d'ajouter à la couleur un peu d'ammoniaque.

Outremers bleus foncés.

	Nos 1.	2.	3.	
Outremer	3	4	5	kilog.
Eau albuminée 500/1000	7	7	7	litres.
Eau gommée 400/1000	3	3	3	—
Ammoniaque à 21° B.	1	1	1	—

Bleus outremers pâles.

	Nos 5.	10.	15.	20.	
Outremer	500	500	500	500	gr.
Eau albuminée 500 1000	2 1/2	4	6	8	lit.
Eau gommée 300 1000	2 1/2	6	9	12	—
Bisulfite de soude 41° B.	250	500	750	1000	gr.
Ammoniaque	200	300	400	500	—

Il faut surtout avoir soin de bien tamiser les couleurs pour éviter les picots bleus ; il arrive même qu'on est obligé de passer les couleurs par un linge pour éviter ces picots bleus, surtout pour les fonds.

Rouge carmin à l'albumine. — On dissout :

2 kil. carmin de cochenille dans
5 lit. eau, et
1 kil. ammoniaque liquide. Après 12 h., on ajoute :
5 kil. d'albumine d'œuf, et après 5 à 6 h. on remue et ajoute,
500 oxyde stanneux, puis
1 lit. ammoniaque liquide 20° B.
1 lit. solution acide, faite avec 500 gr. acide tartrique dans 1 lit. eau.

Si cette couleur n'est pas assez épaisse, on peut ajouter à la portion 3 à 4 kil. d'empois d'amidon 125/1000. Quand il s'agit de faire du rouge pour imprimer à la main, on ne prend que 1600 gr. de carmin au lieu de 2 k.

On tamise la couleur et on imprime.

Rouge éosine à l'albumine.

1 lit. eau albuminée à 750/1000 ;
400 gr. laque d'éosine ou érythrosine ;
200 gr. eau gommée Sénégal à 500/1000.

Violet à l'albumine.

1 lit. eau albumine à 300/1000;
1 lit. eau gommée adragante 187/1000;
300 gr. laque violette.

Ces précieuses qualités plastiques de l'albumine avaient permis en 1876 à C. Kœchlin de créer un magnifique genre rongeant sur bleu cuvé en diverses couleurs.

Pour produire cette belle fabrication qui a eu un si grand succès, il suffit d'imprimer des couleurs à l'albumine contenant du chromate neutre de potasse, sur des pièces préalablement teintes en bleu d'indigo; après séchage, on passe en bain ac. oxalique et ac. sulfurique faible. Ce passage coagule l'albumine qui fixe les couleurs aux places où le chromate, transformé en ac. chromique, ronge l'indigo. Avec ce système, on peut très facilement produire toutes les nuances que la vente exige.

L'albumine permet également de faire, sous noir d'aniline, des couleurs réservées très variées.

Pour cela, il suffit d'imprimer des couleurs à l'albumine contenant du vermillon, du bleu outremer, gris ocre, orangé et jaune de chrome, vert, etc., additionnés de 150 à 200 gr. d'acétate de soude ou carbonate de soude ou de chaux, arsénite, etc. plaquer ou matter par-dessus un noir d'aniline convenable, au chlorhydrate d'aniline par exemple, puis passer au Mather-Platt, le lendemain en eau bouillante pour fixer les couleurs albumine, puis bien laver et sécher.

ALBUMINE DU SANG.

L'albumine des œufs atteint parfois des prix excessifs, depuis 4 fr. jusqu'à 16 fr.; je l'ai même vu à 18 fr. (octobre 1859). Aussi lui substitue-t-on, dans bien des cas, l'albumine du sang de bœuf.

Un bœuf produit ordinairement 18 litres de sang qui donnent 4 litres de sérum, lequel desséché fournit 380 à 400 gr. d'albumine en plaques. Cette albumine est plus colorée que l'albumine d'œuf; sa couleur varie du brun jaune clair au brun verdâtre, suivant la provenance et la manière de la fabriquer.

Par la coagulation, cette coloration de l'albumine se fixe en partie sur le tissu, ce qui fait qu'on ne peut utiliser l'albumine du sang que pour des couleurs foncées et nullement pour des teintes pâles, surtout en teinture.

On a indiqué différents moyens pour décolorer l'albumine du sang, mais toujours au détriment des produits.

Il est reconnu aussi que l'albumine du sang fixe moins bien les couleurs à poids égal et que ses dissolutions s'altèrent plus facilement, surtout en été; il faut alors y ajouter des antiseptiques comme l'arsenite de soude (1 % à 48° B.), le sublimé corrosif, l'ac. borique, le sel marin.

Bleu outremer avec albumine du sang.

40 lit. eau chaude à 40° C.
On y tient en suspension :
15 k. bleu outremer, puis on y fait couler lentement :
24 k. albumine de sang bien soluble et *fraîche*. — Après solution complète, c'est-à-dire après 5 à 6 h., on ajoute :
500 gr. vert Guignet en pâte, et
2 lit. solution gris Coupier.

Noir à l'albumine du sang.

2 k. laque noir au campêche ou laque noir aniline.
4 k. albumine du sang.
1 lit. glycérine.
1/2 lit. ammoniaque.
1 litre eau.

Chamois foncé.

20 lit. pâte oxyde de fer à 25 %.
7 k. 1/2 albumine de sang, après 12 h., tamiser.

On peut remplacer la laque noire ou la pâte d'oxyde de fer par de la laque jaune à l'alizarine artificielle ou de la laque de graine de Perse, ou des mélanges pour produire des bistres, olives et des laques vertes, etc.

Gris au noir de fumée.

250 gr. noir fumée : tel que on l'incorpore lentement dans le mélange suivant :
5 lit. eau albumine de sang à 300/1000.
5 lit. eau gommée à 300/1000.

On tamise, par un tamis très fin, deux ou trois fois pour éviter tous les picots du noir; on ajoute ensuite le mélange suivant :

6 lit. eau gomme à 300/100.
12 lit. eau albumine du sang.
5 lit. outremer délayé à raison de :
200 gr. outremer pour 1 lit. eau.

Pour conserver l'albumine de sang, on emploie, dans beaucoup de maisons, le mélange suivant soit pour les couleurs, soit pour la dissolution d'albumine :

20 lit. eau chaude à 40-50° C.
1 k. bi-arséniate de soude.
1/2 k. cristaux de soude.

A cette solution, on ajoute alors 8 à 10 k. albumine d'œuf ou de sang suivant l'emploi. On peut y incorporer de suite, après solution (4 à 5 h. après) les liquides colorés — poudre ou pâte et tamiser.

La glycérine, l'huile et l'essence de térébenthine préservent également quelque temps les albumines de la corruption, mais moins bien que le mélange indiqué ci-dessus. Ces trois derniers corps sont plutôt utilisés pour empêcher l'albumine de mousser.

On a constaté depuis longtemps, et M. Iwan Schlumberger, en 1858, a appelé spécialement l'attention sur ce phénomène, c'est que les albumines au bout d'un certain temps deviennent insolubles.

L'albumine du sang est bien plus sujette que l'albumine d'œuf à subir cette transformation ; aussi Wagner a proposé en 1874, avec succès, le procédé suivant pour rendre l'albumine du sang soluble.

On met dans 10 lit. d'eau à 37-38° C. :

100 gr. ac. chlorhydrique, puis
300 gr. estomac de veau lavé à l'eau et coupé en petits morceaux, puis on y ajoute ensuite :
3 à 4 k. albumine insoluble.

On laisse digérer 24 à 36 h., puis on tamise ; on neutralise ensuite avec une quantité déterminée d'ammoniaque; ceci fait, on ajoute les divers produits qui constituent la couleur désirée, on imprime, on vaporise et lave.

SUCCÉDANÉS DES ALBUMINES.

Les fluctuations des prix des diverses albumines ont contribué à faire chercher des produits pouvant, dans une certaine mesure, les remplacer. En première ligne se trouve le *gluten*, retiré de la farine de froment.

J'indiquerai quelques-uns des moyens employés pour faire, du gluten, un succédané de l'albumine. Tout en pouvant, dans certains cas particuliers, rendre de bons services, ce produit ne peut remplacer complètement l'albumine en ce qui concerne la solidité.

Solution de gluten à la chaux :

4 k. gluten en pâte d'une densité de 1340, on y ajoute peu à peu
1 lit. lait de chaux à raison de 100 gr. chaux vive par litre d'eau.

Après 2 h. la solution est parfaite.

Solution de gluten à la soude :

1 k. gluten en pâte.
3 lit. soude caustique à 1° B.

Cette solution de gluten demande quelques précautions, car suivant les proportions de soude, les dissolutions sont plus ou moins épaisses; il vaut mieux recourir à la solution suivante.

Solution de gluten ammoniacale :

1 k. gluten en pâte.
1 8 lit. ammoniaque liquide.
2 lit. eau. Au bout de peu de temps, la solution est complète.

Solution de gluten à l'acide oléique :

2 k. 1 2 gluten frais, puis ajouter
625 gr. acide oléique ordinaire.
150 — ammoniaque liquide, puis après solution complète on étend avec
6 lit. eau froide additionnée de
250 gr. ammoniaque liquide.

Solution à l'acide chlorhydrique :

10 k. gluten frais, puis
5 lit. eau contenant
2 gr. 1 2 acide chlorhydrique.

L'acide pyroligneux est un excellent dissolvant du gluten, ainsi pour

8 k. de gluten frais, il faut prendre
4 lit. acide pyroligneux du commerce à 2° B., la dissolution se fait très vite et est parfaite.

Pendant un certain temps le commerce fournissait du gluten sec en plaques système Liès-Bodard et fabriqué par André. Il fallait d'abord faire tremper ce gluten. Pour 5 k. de produit sec on mettait 10 lit. d'eau tiède, on laissait macérer jusqu'à ce que toute l'eau ait été absorbée. Si ensuite on veut dissoudre ce gluten dans le sucrate de chaux, on ajoute 5 lit. de ce produit alcalinisé avec 25 gr. d'ammoniaque liquide.

Sucrate de chaux.

2 lit. 1 2 eau froide, on y ajoute :
1 kil. sucre, puis
150 gr. chaux vive préalablement délayée.

Cette dissolution peut se mélanger facilement à l'outremer, vert Guignet, jaune et orangé de chrome et pâtes de couleurs d'aniline, etc.

La *caséine* a eu, pendant un certain moment, une vogue également méritée pendant la hausse des diverses albumines. Ce produit se trouvait dans le commerce en petits fragments anguleux qu'on était obligé de faire tremper avant de pouvoir l'utiliser. Ainsi on prenait généralement :

7 k. 1 2 caséine sèche première marque, qu'on faisait tremper dans
28 lit. eau à 30-40° C., puis on y ajoutait
1 lit. ammoniaque liquide.

On laissait macérer, après avoir eu soin de couvrir le vase qui contenait ce mélange. Après solution complète, on ajoutait les produits divers qui devaient produire la couleur. On imprimait, on vaporisait et on lavait.

Un des plus intéressants remplaçants de l'albumine et de ses succédanés est certainement celui proposé par A. Schultz, en 1862; c'est le mélange de mordant d'alumine avec l'acide arsénieux dissous dans la glycérine ou simplement l'arsénite d'alumine. Ce composé a rendu de très grands services pour les nouvelles couleurs d'aniline telles que fuchsine, violet, etc.

Pour arriver au but proposé, on imprimait les couleurs suivantes :

Rouge à la fuchsine :

1 lit. mordant à 18° B.
1 2 lit. glycérine à 28° B.
800 gr. amidon blanc.
2 lit. gomme adragante cuite à 187 1000, cuire, après ajouter la solution faite avec
3 lit. ac. acétique à 7° B. et
200 gr. fuchsine en cristaux.

et, quand la couleur est froide, ajouter 1 lit. arsénite de soude à 48° B. Bien remuer la couleur, le précipité formé doit se dissoudre tout à fait, puis on tamise et on imprime ; on vaporise fortement, puis on lave et au besoin savonne.

Pour des cas spéciaux, on peut remplacer l'épaississant indiqué dans ce rouge par la gomme du Sénégal ou sa dissolution épaisse.

Violet foncé :

12 lit. 1/2 eau.
10 lit. mordant à 18° B.
2 lit. acide acétique à 7° B.
1 lit. glycérine à 28° B.
250 gr. violet aniline en poudre; après solution du violet, ajouter

3 k. amidon blanc, cuire, ensuite à tiède, ajouter
3 lit. arseniate de soude à 48° B., remuer jusqu'à solution complète.

Pour un violet pâle, on peut prendre :

20 gr. violet aniline en poudre dissous dans
200 gr. acide acétique à 7° B.
100 gr. glycérine à 28° B.
1 lit. mordant à 18° B., puis
300 gr. arséniate de soude à 48° B., puis on y ajoute
6 lit. eau gommée à 300 1000, tamiser.

Mordant à 18° B. :

45 lit. eau chaude et dissoudre
40 k. sulfate d'alumine.
48 k. pyroligniite de plomb.

Bien remuer et prendre le clair.

Arsénite de soude à 48° B. :

20 k. acide arsénieux, dissoudre dans
24 lit. eau bouillante, puis y verser
12 lit. soude caustique à 36° B. On doit obtenir
33 lit. ou 50 k. d'arsénite qui marque 48° B.

XV. — MORDANTS GRAS.

On appelle ainsi les *huiles tournantes* et l'*acide sulforicinique*, généralement employés avec les mordants d'alumine pour les teintures en alizarine.

L'application des corps gras à la teinture des rouges est fort ancienne, tout en étant cependant bien postérieure à l'emploi des mordants d'alumine. Le seul fait acquis, c'est que des préparations huileuses ont dû être jugées indispensables, et depuis des milliers d'années le principe de ces mordançages est resté à peu le même; les seules modifications importantes faites depuis ces époques si reculées ne portent que sur des questions de détails.

Primitivement, on eut recours au lait, puis à des corps gras proprement dits, tels que huile de poisson, de sésame, etc., pour arriver successivement à l'huile d'olive, puis finalement à l'huile d'olive tournante, toutes matières qu'on émulsionnait plus ou moins complètement avec des carbonates de potasse ou de soude impurs. On y ajoutait, dans un but de meilleure réussite, des substances organiques, telles que fiente de mouton, bouse de vache, etc., avantageuses suivant les uns et inutiles suivant d'autres.

On croyait alors que ces substances *animalisaient* le coton et que la matière grasse produisait une laque superficielle à laquelle était dû l'éclat remarquable des teintures. Jusqu'au commencement du siècle, toutes ces préparations huileuses plus ou moins compliquées ne s'appliquaient que sur les fils ou sur des écheveaux, soit en coton ou autres fibres textiles, que l'on tissait ensuite, après la teinture en rouge, pour produire des pièces en rouge uni. Ce n'est que vers 1810 que la maison Kœchlin frères, de Mulhouse, livra au commerce les premières pièces teintes en rouge andrinople. A partir de ce moment, cette fabrication par le huilage des pièces prit une extension considérable, et es opérations multiples que nécessite ce procédé demandaient par cela même une organisation en rapport avec les difficultés que présentait cette transformation des corps gras appliqués sur les pièces. En outre, il fallait soumettre celles-ci ou bien à des insolations répétées, ou bien les exposer dans des étuves à des températures assez élevées qui variaient, suivant certains fabricants, depuis 60° jusqu'à 130° C. et même au delà. Malgré cela, la transformation de l'huile était lente et les autres opérations restaient très compliquées.

Cette préparation des pièces pour la teinture des rouges, longue, parfois incertaine et fastidieuse, n'est pas toujours exempte de danger, car la modification de l'huile provoquée par une température si élevée, une fois commencée se continuait et parfois échauffait les pièces laissées en tas, au point de les enflammer. M. Cordillot, pour éviter ce désastre, avait soin de bien dessécher les pièces à la sortie des chambres chaudes. Du reste, les mêmes phénomènes peuvent se produire avec des pièces foulardées en noir d'aniline, si on n'a pas bien soin de les sécher complètement avant de les coucher en tas; en quelques heures, des pièces insuffisamment desséchées et mises en tas peuvent s'échauffer et leur température peut monter jusqu'à 75° C.

Sans insister d'une façon spéciale sur tous les procédés divers de préparations huileuses qu'on a proposés et si répandus, il est néanmoins utile de signaler que certains de ces procédés exigent de passer simplement les pièces décreusées ou blanchies dans une bassine pleine d'huile chauffée à 100 ou 115° B., puis ces pièces sont mises un jour dans une étuve chauffée à 60 ou 70° C. Dans d'autres maisons, on fait des émulsions d'huile tournante avec de la potasse et, suivant d'autres praticiens, on prend de la lessive de soude, suivant la nuance qu'il s'agit de produire. On passe les pièces dans ces bains laiteux deux, jusqu'à quatre fois suivant les maisons, en ayant de suspendre après chaque foulardage ou passage dans des étuves chauffées depuis 40° jusqu'à 60° C.

On s'arrange de manière à répartir en ces diverses opérations 275 k. entre 150 pièces, pesant une fois décreusées environ 700 k.

Une fois la modification de l'huile obtenue, on soumet les pièces au dégraissage, puis à l'engallage, à l'alunage, au garançage et aux avivages.

Vers la fin du siècle dernier (1790), une tendance vers les modifications des préparations grasses commençait à se manifester ; ainsi, vers cette époque, un nommé Papillon proposa l'addition d'acide sulfurique aux huiles; voici cette composition : on commençait à mélanger 2 seaux de fumier de mouton, 10 seaux de lessive de soude (la force n'est pas indiquée), on y verse 2 bouteilles de quart d'acide sulfurique, 1 livre gomme arabique, 1 livre de sel ammoniac préalablement dissous dans un peu

de lessive faible, puis 25 livres d'huile d'olive délayée dans 2 seaux de lessive faible de soude (ouvrage de Leuchs, II, pages 319, 1829).

Il faut croire que ce mélange hétérogène n'a pas donné des résultats bien intéressants, puisqu'il est depuis bien longtemps tombé dans l'oubli.

En 1792, Haussmann indique le mélange de 1 p. d'huile et de 33 p. aluminate de potasse. Ce procédé, au dire de son auteur, donne des résultats remarquables. Mais Haussmann fils fait observer qu'en opérant sur une grande échelle on n'obtient que des rendements irréguliers.

Dès 1828, Runge étudia d'une façon pratique l'action de l'acide sulfurique sur les huiles, en vue d'appliquer cette préparation à la teinture des rouges andrinople.

Les résultats obtenus en petit ne répondirent pas à ceux obtenus sur une grande échelle qui étaient toujours inférieurs. Sans entrer dans de grandes discussions au sujet des huiles sulfonées et neutralisées, préparées par Runge, il n'y a pas lieu de s'étonner des résultats négatifs obtenus par lui ; car on a constaté depuis que des pièces imprégnées d'un sulfoléate ou d'un sulforicinate quelconque, après avoir été mordancées en alumine, puis teintes, comme le faisait Runge, en *garance*, ne donnent aucun résultat satisfaisant; tandis que si on remplace la garance, qui ne contient que 2 à 3 °/₀ de matière colorante, par l'alizarine artificielle, qui renferme 99 °/₀ de colorant utilisable, on obtient de bons résultats.

C'est là la cause de l'échec de Runge, et sans doute des autres procédés indiqués, soit par Haussmann (1792), Hirn (1840), Mercier et Greenwood (1847), et encore d'autres.

Aucune des préparations proposées avant la découverte de l'alizarine artificielle n'avait donné lieu à une application sérieuse, si ce n'est celle de Hirn, modifiée complètement et appliquée sur une large échelle, pendant près de trente ans, dans la maison Braun et Cordier, à Déville-les-Rouen.

Comme ce procédé se distingue complètement de tous ceux connus jusqu'à ce jour, et qu'il peut, jusqu'à un certain point, établir la transition entre l'ancienne fabrication du rouge andrinople et les procédés actuellement en usage, il est utile d'en indiquer au moins le principe. Les tissus de coton blanchis sont mordancés à la hotflue en acétate d'alumine à 7° B.; et après une dessiccation convenable, on suspend les pièces comme à l'ordinaire dans des étentes. Après deux à cinq jours d'aérage, on dégomme les pièces en bouse et craie à 70° C., comme l'article garancine, puis on teint en garancine pour rouge, première marque. On a soin de teindre deux fois en prenant la première fois les 2/3 du poids de la garancine et la deuxième fois on prend l'autre tiers de la garancine. On monte à 80° C. dans la première demi-heure et on reste encore une heure à cette température. Après, on lave énergiquement les pièces aux clapots, puis on les sèche, pour les foularder le lendemain seulement en *bain gras* fait comme suit : On met dans un pot d'une contenance de 35 à 40 lit.

22 lit. huile tournante ou tout simplement de l'huile d'olive ordinaire.
2 k. 1/2 acide nitrique à 36° B.

On chauffe graduellement au bain-marie, afin d'arriver le premier jour à 70°-75° C., le deuxième jour jusqu'à 90° C. et le troisième jour on reste entre 90 et 95° C. Au bout de ce temps, l'huile est devenue brune et se prend en masse par le refroidissement. Il faut néanmoins avoir soin que l'huile et l'acide ne sortent pas du vase par suite d'une trop forte réaction, bien observer le thermomètre qui a été bien vérifié d'avance.

Pour faire le bain qui sert à foularder les pièces teintes en garancine, on prend :

40 lit. huile nitrée qu'on délaye dans
16 lit. eau contenant 500 gr. de cristaux de soude par litre eau; ensuite on ajoute encore
40 lit. solution de cristaux à 500/1000, on tamise, puis la liqueur est étendue avec
360 lit. eau corrigée avec 1/2 gr. soude caustique à 36° B. par litre eau ; on doit obtenir en tout
450 lit. de liquide

dans lequel on foularde les pièces teintes, dans une chambre chaude. Après ce passage, les pièces sont vaporisées à la vapeur molle pendant 1 h. 1/2 à 2 h., suivant le système de vaporisage.

Les pièces refroidies sont soumises à des avivages en chaudières closes après avoir été passées au clapot et lavées convenablement.

Le premier avivage se fait dans un ballon avec 2 000 lit. eau *calcaire*.

2 lit. soude caustique à 36° B.
7 k. 1/2 savon dissous à part.
3 lit. de nitromuriate d'étain à 55° B.

on chauffe le tout pendant 9 h. à 1 atm. 1/2 pour 12 pièces de 100 m. Le rosage dure également 9 h., et on prend, pour 2 000 lit. eau :

2 lit. soude caustique à 36° B.
9 k. savon dissous dans eau chaude.
3 k. nitromuriate d'étain à 55° B.
4 k. soude caustique à 36° B.

On sort ensuite et on lave convenablement.

Il est incontestable que les nouveaux procédés pour la teinture en rouge, auxquels les travaux de H. Kœchlin ont contribué pour la plus grande part, diffèrent notablement du procédé qu'on vient d'indiquer.

Les divers travaux qui suivirent l'application dans la maison Braun et Cordier des huiles nitrées n'eurent d'autre résultat pratique que de rendre l'huile plus susceptible de s'émulsionner en présence des divers alcalins, et ne servirent guère à améliorer la fabrication des rouges andrinople.

Vers 1868, quelques maisons commençaient à imprimer des couleurs à l'extrait de garance

sur des pièces foulardées en eau savon à raison de 50 à 100 grammes par litre.

Et à la même époque apparaissait également l'emploi de l'acide sulfoléique, dont on mattait les pièces sur lesquelles on imprimait des couleurs à l'extrait de garance.

On obtenait dans ces cas des nuances bien plus foncées et bien plus vives. Jusqu'ici ces résultats obtenus n'avaient de raison d'être que pour les articles vapeurs et avec les divers extraits que l'on retirait de la garance.

L'apparition de l'alizarine artificielle en 1869 changea complètement toutes les connaissances acquises jusqu'à ce jour sur l'emploi des mordants gras avec les anciennes matières colorantes. Les tentatives faites avec les divers composés, et qui avaient tout à fait échoué, furent reprises, et les huiles chlorées, sulfonées et chlorées et d'autres furent reprises avec succès et, appliquées sur tissus, soit avant le mordançage en alumine, soit après les opérations de la teinture, suivie ensuite d'un vaporisage, donnèrent, après un simple savonnage, des résultats tout à fait inattendus et que l'on a poursuivis avec un succès toujours croissant.

Une des premières préparations pour obtenir des rouges unis ou même des rouges imprimés, était la suivante qu'on appliquait sur des pièces préalablement teintes en alizarine artificielle sur mordant alumine à 5-6° B.

40 lit. bain de colophane.
3 k. 1/2 huile d'olive, puis on y ajoute peu à peu
5 lit. chlorure de soude à 4° B.

Bain de colophane.

12 k. 1/2 savon blanc de Marseille, dissoudre dans environ :
100 lit. eau bouillante ; après solution on y verse peu à peu :
5 k. colophane concassée finement : on fait cuire jusqu'à solution complète, puis après refroidissement on met le tout au volume de
100 lit. de liquide.

Comme toujours, chaque établissement adoptait des proportions et des compositions selon les résultats qu'il avait l'intention d'obtenir.

Ainsi, voici une composition :

15 k. de savon vert ou de savon jaune de palme dissous dans
32 lit. eau bouillante ; après la solution complète du savon, on ajoutait en petits morceaux :
15 k. colophane du commerce, et au moment de retirer du feu on versait dans le mélange
2 lit. 1/2 ammoniaque liquide.

Pour foularder les pièces teintes en rouge, on faisait le mélange suivant :

30 lit. eau à 45° C.
12 k. 1/2 bain ci-dessus, ajouter encore
2 lit. 1/2 ammoniaque à 21° B.

Après foulard, on sèche et on vaporise pendant 1 1/2 à 2 h.

D'autres mélanges furent également proposés, tels que stéarine avec savon blanc, savon vert ou savon de palme, le mélange de savon avec diverses proportions de sel d'étain ou de stannate de soude.

Mais les compositions les plus importantes furent les sulfoléates ou les sulforicinates de soude, d'ammoniaque ou d'étain, qui furent employés non seulement par les rouges, mais aussi pour les couleurs vapeurs.

Acide sulfoléique. — Dans un grand vase cylindrique en forte tôle bien émaillée et placé dans un bain d'eau froide, de façon que celle-ci puisse se renouveler sans cesse, on met 100 k. d'huile d'olive bonne qualité pour faire couler très lentement par un tube effilé et en remuant continuellement avec une spatule en bois 20 k. d'acide sulfurique à 66° B.

Pendant que l'acide sulfurique coule et se mélange à l'huile, il faut éviter que la température dépasse 25 à 30° C. Cette opération doit durer, avec les proportions indiquées, 7 à 8 h.

Quand le mélange est terminé, on abandonne le tout pendant 15 à 18 h. Le lendemain on verse cette huile sulfonée dans 250 lit. d'eau à 20-25° C. contenant 15 lit. soude caustique à 36° B. On remue bien et on abandonne le mélange quelques heures. Après 5 à 6 h., tout l'acide sulfoléique vient surnager, on soutire la liqueur acide, on lave ensuite encore 3 fois par décantation, avec une solution de sulfate de soude à 5° B. ou une solution de sel marin à 5° B. avec la même quantité de liquide indiquée, c'est-à-dire 250 lit.

Après 4 lavages, on ramène tout l'acide sulfoléique et on doit obtenir, avec les proportions indiquées plus haut, 130 k. de produit bien lavé et ne contenant presque plus d'acide libre.

Dans un but d'économie très notable, on peut remplacer l'huile d'olive par une même quantité d'huile de coton qui est bien moins chère.

L'acide oléique du commerce peut également comme rendement remplacer l'huile d'olive, seulement l'acide sulfoléique obtenu de cette façon n'a aucune apparence commerciale.

L'huile de coco est très employée quand il s'agit de faire de l'acide sulfoléique propre à être employé pour les articles fond blanc, les résultats étant supérieurs à ceux obtenus avec les autres substances grasses, même l'huile de ricin.

Il est à remarquer, pour les lavages de l'acide sulfoléique et produits similaires, qu'il est très urgent et indispensable d'employer toujours, pour le même volume de mélange à laver, la même quantité d'eau ou de dissolutions salines (sulfate de soude, sel marin), d'opérer toujours à la même température et de laisser séjourner le mélange d'huile et d'acide sulfurique le

même laps de temps, car sans ces précautions, surtout la première, les acides sulfoconjugués ou sulfonés pourraient contenir des proportions variables d'acide sulfurique, car il est reconnu que plus on lave, plus on enlève d'acide au composé produit, et alors la neutralisation par les alcalis ne serait plus la même.

La proportion d'acide sulfurique indiquée ci-dessus (20 %), peut varier suivant les produits que l'on veut obtenir, mais néanmoins le maximum d'acide reconnu comme donnant le meilleur résultat pour la teinture des rouges unis est de 35 %; au-dessus on ne remarque plus de différence bien sensible dans les résultats. On emploie généralement des quantités d'acide variant de 20 à 35 %.

Acide sulforicinique. — Pour produire cet acide, on opère absolument de la même façon que pour l'acide sulfoléique, on remplace simplement l'huile d'olive par l'huile de ricin deuxième pression, et on prend 30 k. d'acide sulfurique à 66° B. au lieu de 20 k.

Ces acides sont rarement employés, on se sert des sulfoléates ou sulforicinates. En ajoutant aux acides précédents de la soude ou de l'ammoniaque, on peut produire ces composés; ainsi, pour

5 lit. acide sulfoléique, on prend
2 lit. eau froide contenant
1 lit. ammoniaque liquide.

On peut remplacer cette quantité d'ammoniaque par 1200 gr. de soude à 36° B.

Mais généralement ces sulfoléates ou sulforicinates, dans les fabriques et dans le commerce, sont faits de la manière suivante :

On met dans un vase en tôle émaillée

100 k. huile d'olive, de coton, de coco, puis on y fait couler très lentement
25 k. ac. sulfurique à 66° B.

en remuant constamment, en évitant l'élévation de la température au delà de 30° C.; au bout de 7 à 8 h. qu'a duré l'opération, on abandonne la masse jusqu'au lendemain, puis on lave 4 fois par décantation, chaque fois avec 250 lit. de solution de sulfate de soude ou de sel marin, puis on soutire au dernier lavage, de façon à avoir 150 k. d'acide lavé; on y ajoute ensuite 7 lit. 1/2 d'ammoniaque pour faire le sulforicinate d'ammoniaque ou 10 lit. de soude caustique à 36° B. pour faire le sel de soude.

Pour les sulforicinates, on remplace par de l'huile de ricin les huiles citées ci-dessus.

Pendant un certain moment, on vendait dans le commerce des sulfoléates ou des sulforicinates *nacrés*. Cet aspect se produit toutes les fois que ces sels sont incomplètement saturés. La saturation complète fait disparaître le nacré de ces sels. Pour le produire avec les sulfoléates ou les sulforicinates, on y ajoute avec précaution un peu d'acide étendu d'eau. Les produits nacrés sont aussi moins miscibles à l'eau, et pour produire la dissolution complète de ces composés dans ce liquide il faut ajouter une certaine proportion d'alcali; sans cette précaution, il peut se produire des accidents fâcheux, par suite de composés huileux qui restent en suspension dans le bain.

Sulfoléate d'étain. — Ce produit, longtemps employé sous le nom de *Mordant gras*, pour les rouges vapeurs aux extraits de garance, ou pour les rouges à l'alizarine artificielle, ainsi que pour d'autres genres vapeurs, se fabrique comme suit :

A 150 k. d'ac. sulfoléique, obtenu comme précédemment, on ajoute 7 lit. d'ammoniaque additionnée de 8 lit. d'eau. On mélange bien et ajoute ensuite chaque fois en remuant, par 2 lit. à la fois, 150 lit. d'une dissolution de stannate de soude à 25° B. (1 k. stannate sec pour 4 lit. eau). Lorsque tout le stannate est ajouté, on y met encore, en remuant bien, 7 lit. ammoniaque délayée dans 8 lit. eau froide, et on doit obtenir 340 lit. de sulfoléate d'étain en pâte qui doit se dissoudre complètement dans l'eau tiède.

Le stannate de soude sec de la maison Malétra, de Rouen, a donné les meilleurs résultats, car il est à noter qu'il existe une différence notable entre les divers stannates du commerce.

Ce sulfoléate a été très employé; certaines maisons en consommaient jusqu'à 250 à 300 k. par jour. Pour les rouges unis, ce produit appliqué après teinture suivie d'un vaporisage donne aussi de très bons résultats.

Le sulfoléate d'étain supprimait le passage préalable en composés stanniques avant le passage en sulfoléate ou sulforicinate quelconque.

Le sulforicinate d'étain se prépare absolument comme le sulfoléate.

On a reconnu que certains sulfoléates ou sulforicinates préparés spécialement se mélangeaient aux couleurs à l'extrait de garance ou l'alizarine artificielle et qu'alors ces couleurs n'avaient plus besoin d'être savonnées, après le vaporisage; un simple lavage était, dans ce cas, suffisant. Ainsi un sulfoléate préparé de la façon suivante remplirait ce but. On met dans un pot en grès :

5 k. huile d'olive et on y ajoute très lentement en remuant:
1900 gr. acide sulfurique à 66° B. L'opération doit durer 2 h.

On abandonne alors le tout pendant 5 à 6 h., puis on verse ce mélange d'acide et d'huile dans la solution de

12 lit. eau chaude renfermant
1800 gr. sel d'étain.

Cette solution, mise préalablement dans un petit baril, est remuée convenablement et on forme avec de l'eau tiède un volume total de 40 lit. de liquide. On abandonne le tout au refroidissement et deux jours après on soutire

le liquide et on obtient un gâteau solide de sulfoléate d'étain figé d'un poids de 7 kil.

Cette préparation, pour que la séparation puisse bien se produire, doit se faire en hiver, de manière que la température soit de 5 à 6° C.; autrement ce sulfoléate d'étain reste liquide et l'on obtient plus de produit, mais au détriment de la qualité. Voici comment ce composé gras stannique s'emploie dans les couleurs.

Rouge au sulfoléate d'étain :

20 lit. acide acétique à 7° B.
20 lit. alizarine artificielle à 20 %.
30 kil. gomme Sénégal ou Grabeaux.
4 lit. sulfoléate d'étain; dissoudre à chaud; puis à froid ajouter
9 lit. nitrate d'alumine à 21° B.
9 lit. acétate de chaux à 18° B.

Ce rouge également résiste sous bleu outremer, gris Coupier, chamois, à l'oxyde de fer, etc.

Pour des couleurs rouges vapeur on emploie également de l'huile chlorée faite de la façon suivante. On dissout

1 k. 1/2 chlorure de chaux dans
5 lit. eau chaude, puis on y ajoute peu à peu en remuant
5 lit. huile d'olive,

le tout mis dans une grande gamelle placée sous une cheminée à bon tirage ou bien en plein air; on verse ensuite peu à peu dans le mélange ci-dessus :

5 lit. eau contenant
2 kil. acide sulfurique à 66° B.

Il faut aller avec précaution. Quand le mélange est fait, on chauffe le tout au bain-marie pendant 1 h. Il faut que l'huile devienne claire; puis on ajoute encore 5 à 6 lit. d'eau froide; on décante ensuite l'huile limpide qui surnage.

Rouge à l'huile chlorée.

10 kil. empois amidon acide;
3 kil. alizarine pour rouge à 20°;
1 kil. huile chlorée;
3 kil. oxalate d'étain à 16° B.
1 kil. tartrate d'alumine 15° B.
1 kil. sulfocyanure de calcium à 30° B.

Empois amidon acide :

3 k. amidon blanc surfin.
1 lit. 1/4 eau.
3 lit. acide acétique à 7° B.
2 lit. 1/2 eau de gomme adragante cuite à 187/1000 gr., cuire et après tamiser.

Oxalate d'étain à 16° B. :

On met dans un pot en grès

12 k. 3/4 oxyde stannique ci-dessous auquel on ajoute
600 gr. d'acide oxalique en poudre.

On abandonne le tout jusqu'au lendemain; au bout de ce temps la dissolution doit être complète; sinon on peut mettre au bain-marie pour opérer la dissolution.

Oxyde stannique :

4 k. bichlorure d'étain sec, que l'on dissout dans environ
24 lit. eau chaude; on y ajoute la solution faite avec
6 k. cristaux de soude dans
24 lit. eau chaude. On met après sur filtre, après avoir eu soin de laver le dépôt 4 fois avec 50 lit. chaque; on doit obtenir après égouttage

13 k. oxyde d'étain en pâte.

Tartrate d'alumine à 15° B. :

10 k. gelée d'alumine à 25 % hydrate, sont mis dans un pot avec
1 k. 1/2 acide tartrique dissous dans
6 k. eau chaude; laisser 12 heures, puis chauffer au bain-marie pour achever la dissolution. On met ensuite à 15° B. pour s'en servir. Il faut qu'il reste un peu d'alumine, afin que le tartrate ne soit pas trop acide.

Comme le rouge précédent est très acide, il est convenable, avant le vaporisage, de passer les pièces imprimées en vapeurs ammoniacales, surtout quand il est accompagné d'autres couleurs délicates.

On a également proposé, pour les rouges d'alizarine vapeur, l'acide sulfoglycérique ou les sels de cet acide, particulièrement le sulfo-glycérate d'ammoniaque, que l'on prépare comme il suit.

On met dans un grand pot en grès placé dans un courant d'eau froide

5 kil. glycérine brute à 28° B.; on y fait arriver très lentement en tout petit filet
5 kil. acide sulfurique à 66° B.

en mélangeant continuellement avec une spatule en bois. Quand tout l'acide est versé on abandonne le tout 5 à 6 h. Après ce laps de temps on y verse lentement

10 lit. d'eau froide tenant en suspension
5 kil. 1/4 craie lévigée convenablement;

on brasse bien ce mélange, on laisse déposer, puis on filtre le tout et on doit obtenir au moins 10 lit. de liquide pesant 25° B.

On met le tout à 20° B. et on y ajoute pour neutraliser exactement 175 gr. ammoniaque à 21° B. On conserve dans un vase fermé.

La proportion à ajouter aux couleurs rouge à l'alizarine est 100 gr. de sulfoglycérate d'ammoniaque à 15° B. par lit. de couleur.

Quant aux applications si variées des sulfoléates ou des sulforicinates, nous avons eu occasion précédemment et à différentes reprises (1) d'indiquer les emplois divers et nombreux de ces composés introduits depuis à peine 25 ans et qui ont pris un développement considérable.

Il est utile, si l'on a recours aux produits du commerce, de bien s'assurer de leur composition qui varie souvent; aussi est-il préférable la plupart du temps de préparer soi-même ces corps.

De nombreux et récents travaux ont élucidé la composition des divers sulfoléates ou sulforicinates employés dans l'industrie; il faut citer en particulier ceux de M. Scheurer-Kestner.

En opérant sur 100 parties d'huile de ricin, on constate les résultats suivants :

(1) *Rev. des mat. color.*, t. 1, p. 250-344, 316-331, etc.

Composé gras combiné à l'acide.....	95,00
Acide sulfurique.....	9,00
Eau combinée.....	19,00
	123,00

On obtient donc 123 parties d'huile sulfonée pour 100 parties d'huile de ricin employée. D'après ce résultat, cet acide sulfoconjugué renferme environ 7 °/₀ d'acide sulfurique, ce qui est à peu près confirmé par les intéressants travaux de MM. Liechti et Suida, par lesquels il est établi que 80 °/₀ de l'acide sulfurique mis en œuvre sont éliminés par les lavages, en supposant qu'on prenne 35 parties d'acide pour 100 d'huile.

L'acide sulforicinique ainsi produit ne demande, pour être saturé, que 3,70 °/₀ d'ammoniaque à 21° B.

Le rôle joué par les mordants gras dans la teinture en rouge alizarine a donné lieu à beaucoup de discussions et de théories, sans que la question soit résolue. Ce fait s'observe en particulier avec le rouge paranitraniline. Un fait certain, c'est que les mordants gras, particulièrement le sulforicinate, qui est le plus employé, ont aussi une action marquée sur les couleurs en général et toutes les teintures faites sur tissu huilé sont plus belles et plus vives que celles faites sur tissu non huilé.

FIN

NOUVELLES COULEURS

Indigo artificiel (*Badische*).

Dans le dernier numéro (p. 91), nous avons annoncé que nous répétions sur une plus grande échelle les essais de M. Kurz sur la résistance comparée des deux indigos à la lumière.

Nous mettons aujourd'hui sous les yeux de nos lecteurs le résultat de ces essais; il est conforme à ce qu'a annoncé M. Kurz, à savoir que l'indigo artificiel se comportait mieux que l'indigo naturel (éch. n° 23).

Une différence analogue, en faveur de l'indigo artificiel, se retrouve dans l'action des agents chimiques, par exemple la lessive de soude bouillante (10 c. c. lessive à 36° B. par litre d'eau) (éch. n° 24) et le savon bouillant (5 gr. par litre). Avec l'indigo naturel les bains sont troubles, tandis qu'avec l'indigo ils sont clairs; ceci s'explique bien par la différence de pureté des deux corps.

Bleu indol (*Actiengesellschaft*).

Il teint le coton mordancé au tannin en bleu rappelant l'indigo cuvé (éch. n° 25). La teinture doit se faire, pour les nuances claires, avec de l'eau non calcaire (eau de condensation ou corrigée avec un peu d'ac. acétique); pour les tons foncés, il faut au contraire opérer avec de l'eau calcaire.

Le bleu indol résiste très bien à la lumière; au bout d'un mois d'exposition (28 fév.-28 mars), la nuance à 2 °/₀ n'a pas changé, celle à 1 °/₀ s'est un peu violacée. Sa solidité au lavage est assez bonne; à l'ébullition l'eau se colore en rose. La lessive de soude (10 c. c. soude à 36° B. par litre d'eau), après 1/4 h. d'ébullition, ne change pas sensiblement la nuance (éch. n° 26), mais le bain se colore sensiblement et il teint le coton non mordancé en rouge tenant au lavage. Avec le savon bouillant (5 gr. par litre) 1/4 h. d'ébullition, la nuance bleuit et le bain se colore fortement; du coton blanc non mordancé s'y teint en bleu gris. Un deuxième savonnage bleuit encore la nuance et la couleur décharge à nouveau sur le blanc; avec un troisième savonnage, toujours dans les mêmes conditions, on observe encore les mêmes effets mais atténués.

Sous ce rapport, le bleu indol n'est pas à recommander pour les nuances grand teint ne devant pas salir les blancs et ne pas décharger au savonnage; mais il serait peut-être possible d'y remédier en totalité ou en partie, par un mordançage *rationnel*.

Benzovert BB (*Bayer*).

Cette marque est plus bleuâtre que la marque G que nous avons donnée l'année dernière (*R. M. C.*, 1897, p. 216 et 364, et éch. n°s 47 et 48). La teinture se fait sur bain de sel de soude ou de sel (10 °/₀); l'échantillon n° 25 a été teint avec 4 °/₀ de colorant. A cette intensité, la nuance résiste modérément à la lumière et jaunit; la marque G jaunit plus que la marque BB, les nuances à 1 °/₀ sont très altérées par un mois d'exposition (28 fév.-28 mars).

Les alcalis faibles ne changent pas la couleur, mais, au lavage, elle décharge sur le blanc.

Bleu corsé (*Bayer*).

Cette couleur teint la laine sur bain acide; son intérêt réside dans son très fort rendement en teinture, et sa résistance aux alcalis. La résistance à la lumière est celle des couleurs de ce genre, c'est-à-dire faible. Les nuances faibles (1 °/₀) sont bleues (éch. n° 28); elles deviennent violettes en augmentant d'intensité.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE

LES PRÉDÉCESSEURS DE CHEVREUL (5e article)

Par M. Albert SCHEURER.

Rumford (1753-1814).

Les travaux de Rumford sur le contraste des couleurs des ombres sont si peu répandus qu'il a fallu de longues recherches pour les découvrir.

M. Jules Garçon a eu, au cours d'un voyage en Angleterre, l'obligeance de faire, à ce sujet, quelques investigations dans les bibliothèques de Londres, tous ses efforts ayant échoué à Paris. Qu'il nous permette de le remercier d'avoir consacré une partie de son temps à ces recherches.

Il existe, sur la question du contraste des couleurs des ombres, une lettre de Rumford à Sir Joseph Banks, datée de Munich, du 1er mars 1803, intitulée : « An account of some experiments on colours shadows » (*Journal de Nicholson*, d'après les *Philos. Trans.*, 1794, p. 107), et un mémoire portant pour titre :

Conjectures respecting the principles of the harmony of colours » (*Journal de Nicholson*, 1797, vol. II, p. 101-106). C'est de ce deuxième mémoire, plus complet, que nous extrayons les passages qui vont suivre (1) :

« 1re Expérience. — Pendant que je faisais des expériences sur les intensités de la lumière, je fus frappé par un phénomène très beau et qui me sembla tout à fait nouveau. Je voulais comparer, de jour, l'intensité de la lumière d'un ciel clair avec celle d'une simple chandelle. Je fermai mes volets et ne laissai pénétrer la lumière que du côté du nord, par un trou pratiqué au haut du volet. Je la fis tomber sur une feuille de papier blanc très mince, sous un angle de 70°. Je plaçai une bougie allumée, de façon que ses rayons vinssent tomber sur le même papier et aussi près que possible des rayons de lumière venant du dehors. Un cylindre de bois placé verticalement sur la surface de papier me donna deux ombres que je m'attendais à trouver incolores, et je fus très frappé de constater que celle qui correspondait à la lumière venant du dehors et qui était éclairée par la chandelle était jaune, tandis que celle qui correspondait à la chandelle et subissait l'éclairage de la lumière du dehors était du plus beau bleu qu'on puisse imaginer. Je répétai l'expérience de plusieurs manières; elle donna toujours lieu à ce même phénomène, si beau et si inattendu, et j'en conclus l'impossibilité de produire, avec le même objet, deux ombres correspondant, l'une au rayon de lumière du ciel, l'autre à celle de la chandelle, sans que ces deux ombres soient colorées, la première en jaune et la seconde en bleu.

« Il est absolument certain que la couleur de ces ombres est due à la différence de qualité des deux lumières, *mais ce qui ne me paraît pas aussi facile à comprendre, c'est la façon dont elle se produit.*

« Les résultats de ces expériences ayant confirmé la supposition que les couleurs des ombres proviennent des différents degrés de blancheur des deux lumières, je m'efforçai d'amener la lumière du jour à la même teinte jaune que celle de la chandelle, et cela à l'aide de verres de couleur, de façon à empêcher que les ombres soient colorées quand la lumière du jour et celle d'une chandelle étaient les sujets de mes expériences. Le but fut atteint. Je réussis même à reproduire le phénomène en intervertissant les couleurs des ombres en maintenant la lumière du jour, de telle sorte que son ombre soit d'un ton plus foncé que celle de la chandelle.

« 2e Expérience. — Un rayon de lumière colorée et un rayon de lumière blanche arrivant de directions différentes, tombent sous le même angle, sur une surface plane blanche et l'illuminent ensemble. Un écran placé sur cette surface projette les deux ombres côte à côte.

« L'intensité des deux ombres sera égale, mais les deux ombres seront colorées de teintes différentes : celle qui se trouve illuminée par la lumière colorée sera de la couleur de cette lumière, tandis que l'autre, éclairée par la lumière incolore, apparaîtra aussi fortement colorée, mais d'une autre couleur offrant avec la première une harmonie parfaite et le contraste le plus remarquable.

« Ces deux couleurs sont toujours de telle nature que, si elles pouvaient être intimement mélangées, le résultat de ce mélange serait du blanc parfait : et comme le blanc résulte du mélange de toutes les couleurs dans des proportions définies, les deux ombres peuvent être considérées comme contenant toutes les couleurs en proportions justes, et la couleur de l'une des ombres peut être considérée comme complémentaire de l'autre.

« *Loi :* Deux couleurs voisines sont, et alors seulement, en parfaite harmonie, lorsqu'en les mélangeant intimement on obtient du blanc parfait. Il résulte de ce fait que, lorsque deux

(1) La lettre et le mémoire se trouvent dans : *The complete works of Sir Benjamin Thompson, count Rumford*, publied by *The american academy of arts and sciences of Boston*, 1870-1875, 5 vol., vol. IV, p. 49-62 et 63-71.

couleurs sont en harmonie, l'une d'elles, au moins, ne peut être qu'une couleur composée. Dans l'expérience des ombres colorées, la couleur d'une seule des ombres est réelle; l'autre est imaginaire. C'est une illusion d'optique causée, nous ne savons comment, par la couleur réelle et par l'effet des lumières différentes et des ombres. La couleur imaginaire provoquée dans notre esprit par la couleur réelle n'apparaît inférieure à cette dernière ni en éclat, ni en qualité.

« Deux ombres colorées, quelles qu'elles soient, peuvent, si elles s'harmonisent, être produites indifféremment, soit par l'une d'elles, soit par l'autre éclairée à la lumière blanche.

« Par exemple, le rose et le vert s'harmonisent parfaitement; les ombres respectives et également claires de ces deux couleurs peuvent être produites, soit par un rayon de lumière rose, soit par un rayon de lumière verte mis en présence d'un rayon de lumière blanche, suivant la méthode indiquée plus haut.

« 3e Expérience. — Pour produire la couleur, on peut employer la lumière blanche, que l'on filtre au travers d'un verre de couleur. Faites, avec la lumière ainsi obtenue, conjointement avec un rayon de lumière blanche, l'expérience des deux ombres, et la couleur en question apparaîtra à côté de son acolyte.

« C'est par des expériences de ce genre, faciles à faire, du reste, que les dames peuvent aisément assortir des rubans avec leurs robes, et ceux qui meublent un appartement peuvent, en se basant sur le même principe, réaliser des harmonies de couleurs répondant au goût le plus parfait.

« Les avantages que les peintres trouveraient à connaître les principes de l'harmonie des couleurs sautent aux yeux, et si bien qu'il est inutile de le prouver.

« Un examen sérieux des œuvres des grands maîtres dans l'art du coloris fait voir qu'ils ont fréquemment mis ces principes en application, bien qu'il soit peu probable qu'ils aient connu les éléments scientifiques sur lesquels ils sont basés.

« Mettez leur peinture dans la lumière qui lui convient, placez-vous à une distance convenable, et vous verrez qu'ils ont produit des effets de coloris et des teintes que vous chercheriez en vain sur la toile. On peut appeler cela la « magie du coloris », car cela fait naître, comme par enchantement, des couleurs extrêmement pures et qui, bien qu'imaginaires, paraissent très réelles.

« Cependant on pourrait croire que les couleurs ainsi créées par le moyen des ombres doivent leur existence à quelque chose de particulier aux ombres, et que des effets similaires pourraient être produits sans les ombres, au moyen de pigments colorés. — Mais il n'en est pas ainsi, et pour lever tous les doutes que l'on pourrait avoir à ce sujet, j'ai fait l'expérience qui suit; elle est très concluante.

« 4e Expérience. — J'ai essayé de reproduire l'expérience avec un pigment coloré, ayant trouvé (découvert) que, lorsqu'un rayon de lumière rouge foncé et un rayon de lumière blanche ou incolore, d'égale intensité, arrivent de directions différentes sur une surface plane et blanche et l'éclairent, qu'une ombre bleue, presque verte, est produite par l'ombre rouge.

« Au milieu du plancher d'une vaste chambre, j'ai posé une très grande feuille de papier noir, et au centre de celle-ci un rond de papier à dessin (pastel), de façon à remplacer la surface éclairée sur laquelle étaient projetées les ombres dans les expériences précédentes; je l'ai recouvert d'un mélange de plomb rouge (minium) et de plomb blanc pulvérisés finement tous deux, et mélangés de façon à les amener à avoir autant que possible la même teinte à la lumière. J'ai pris alors deux bandes oblongues de papier (à pastel), de 1/2 pouce de large et 2 pouces de long chacune; alors, colorant l'une des bandes autant que possible avec le plomb rouge (réduit en poudre sèche), et l'autre avec une poudre composée de plomb blanc et de noir de fumée, en proportions telles que la somme de lumière réfléchie par les deux bandes préparées ainsi soit égale. J'ai mis les bandes en contact l'une avec l'autre au centre du rond de papier, sur le plancher. Je me suis reculé de quelques pas, et regardant par main avec un œil, pour écarter tout autre objet, j'eus le plaisir de voir que la bande recouverte de poudre grise semblait être d'un beau bleu vert, tandis que l'autre était d'un rouge éclatant.

« Cette expérience fut faite pour la première fois dans un hôtel de Florence en 1795. Pour m'assurer que mes expériences ne m'avaient pas trompé en abusant mes sens, je fis entrer deux de mes amis, qui logeaient dans la même maison (Lord and Lady Palmerston) et, sans les mettre dans le secret, je leur demandai avec une feinte indifférence laquelle, des deux couleurs qu'on voyait au centre du rond de papier, ils trouvaient la plus brillante. Après les avoir regardées toutes deux de différents points de la chambre, l'un d'eux répondit : « Je ne sais laquelle est la « plus brillante. La rouge l'est certainement, « mais la bleue aussi est très brillante. Mais pour- « quoi cette question ? » Quand je leur répondis que ce qu'ils prenaient pour bleu n'était qu'une illusion, ils ne voulurent pas me croire. Mais ils furent tout surpris et convaincus quand, enlevant la bande rouge, l'autre bande immédiatement pâlit, puis perdit sa couleur.

« Quand on veut produire des couleurs de cette façon, il faut de grandes précautions et une scrupuleuse attention, autrement l'expérience ne peut réussir.

« Il faut avoir soin d'exclure toute lumière colorée en éclairant les bandes de papier; et en préparant la bande qu'on destine à se colorer de la couleur imaginaire, la quantité de poudre blanche et noire mélangée doit être

dosée de façon que lorsque la surface du papier en est couverte, la quantité de lumière réfléchie par elle soit égale à la quantité de lumière réfléchie par l'autre bande, car cette égalité est indispensable (essentielle) à la pureté et au brillant de la couleur qu'on fait apparaître. Mais on ne peut obtenir cette égalité, dans la quantité de lumière fournie par les surfaces des bandes, que par des essais de rayons d'ombres plus ou moins sombres. Le rayon qui prend la teinte la plus claire et la plus brillante est celui qu'il faut choisir.

Quand des expériences de cette espèce doivent être faites avec des couleurs à l'huile, des difficultés différentes et plus grandes encore surgissent; car l'huile, employée à fixer les couleurs, diminue considérablement, et le brillant et la pureté de la lumière réfléchie. Et on ne peut s'attendre à ce que la peinture à l'huile réalise un phénomène aussi brillant que celui que produisent les mélanges et les contrastes des pures et des brillantes couleurs de la lumière simple.

« Bien qu'il soit impossible pour des peintres, en raison de l'imperfection de leurs couleurs, de produire des effets absolument semblables aux phénomènes magiques dont nous venons de parler, il est cependant indiscutable que la connaissance de ces faits et de la théorie sur laquelle ils reposent peut leur être d'un grand secours.

« Il est une preuve que les couleurs à l'huile ne sont pas pures, c'est que, de quelque manière qu'on les mélange, on n'obtient pas un blanc parfait, et on éprouve une grande difficulté à reproduire des contrastes aussi violents que ceux qui se produisent dans les expériences faites avec les couleurs du prisme.

« Les peintres trouveront un avantage considérable à connaître les principes de l'harmonie des couleurs. En s'appuyant sur ces principes absolument sûrs, il pourront apporter dans leur tableau, et surtout dans la partie qu'ils désirent mettre en relief, beaucoup d'opposition et un aspect particulier. Car si une couleur quelconque, simple ou composée, exerce une influence assez forte sur les objets environnants pour qu'une ombre incolore prenne l'apparence d'une couleur réelle, il est certain que si à la place de l'ombre on met une couleur réelle absolument semblable comme nuance et comme ton à celle qu'il faut évoquer, cette couleur ne fera qu'y gagner et deviendra plus forte et plus vive.

« La science de la peinture est un sujet de recherches (philosophicals) des plus intéressants; et tant qu'on ne se donnera pas la peine de l'étudier à fond, l'art du coloris continuera à être très obscur, incertain et imparfait. »

Résumé des expériences de Rumford.

1re Expérience. — Un rayon blanc émane du ciel (nord), un autre est émis par une chandelle; *tous deux sont de même intensité*, ils tombent sur une surface blanche au centre de laquelle on a placé verticalement un cylindre de bois. Il se produit deux ombres correspondant chacune à des rayons lumineux. Chacune des ombres est éclairée par le rayon auquel elle ne correspond pas. L'ombre du rayon blanc paraît orangée, tandis que celle qui est due à la lumière de la chandelle se colore en bleu le plus vif et le plus pur. Cette couleur bleue est une illusion d'optique.

2e Expérience. — Cette deuxième expérience est la répétition de la première; seules les conclusions en sont poussées plus loin. L'auteur en déduit que les deux ombres sont complémentaires.

Loi de Rumford. — Deux ombres voisines sont, et alors seulement, en parfaite harmonie, lorsqu'en les mélangeant intimement, on obtient du blanc parfait. Il résulte de ce fait que, lorsque deux couleurs sont en harmonie, l'une d'elles, au moins, ne peut être qu'une couleur composée.

3e Expérience. — C'est l'extension à toutes les lumières colorées de l'expérience première faite avec la chandelle, la lumière de cette dernière étant remplacée par toutes sortes de lumières colorées par filtration de lumière blanche au moyen de verres de couleur.

Le résultat est le même : l'ombre de la lumière colorée se teinte de sa complémentaire, et ces expériences démontrent la généralité du phénomène.

4e Expérience. — On remplace les lumières colorées par des couleurs pigmentaires étalées sur des bandes de carton; on les juxtapose à une bande de carton enduite d'un mélange de blanc de céruse et de noir de fumée *dosé de telle façon que l'intensité lumineuse du gris ainsi produit soit égale à celle de chaque couleur*. Dans ces conditions, en plaçant la bande grise à côté d'une bande colorée de minium et en les regardant sur fond blanc, la première bande se teinte d'un bleu aussi vif que le minium.

Il résulte de ces expériences que le phénomène de contraste se réalise non seulement avec des lumières, mais encore avec nos couleurs.

Rumford en tire des conséquences dont la portée s'étend à l'assortiment des étoffes et à la peinture.

Il est certain que Rumford, au moment où il a fait les expériences précédentes, n'avait connaissance ni des études de Buffon, ni de celles du Père Schaeffer. Au siècle dernier, les relations internationales en matière de science étaient loin d'être aussi suivies et aussi rapides qu'elles le sont aujourd'hui. J'en citerai comme preuve la lenteur avec laquelle les découvertes de Newton ont pénétré sur le continent, et l'ignorance réciproque de Lavoisier et Pristley concernant mutuellement leurs travaux sur l'oxygène.

(*A suivre.*)

175

LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

Par M. O. PIEQUET.

Teinture de la laine (*Suite*).

Les *couleurs primitives*, c'est-à-dire celles dont dérivent toutes les autres, étaient considérées autrefois par les teinturiers comme étant au nombre de cinq :

Le *bleu*,
Le *rouge*,
Le *jaune*,
Le *fauve* ou *couleur de racine*,
Le *noir*.

Cette classification, au point de vue de la pratique de la teinture, n'est certainement pas plus mauvaise qu'une autre; le bleu, le rouge et le jaune permettent d'obtenir toutes les couleurs composées, et il semblait naturel de placer à part le fauve et le noir, qui s'obtenaient sans passer par les couleurs primitives et d'après des procédés particuliers.

Nous étudierons les modes d'obtention de ces couleurs dans l'ordre indiqué ci-dessus, et les compléterons suivant les besoins par les procédés spéciaux employés pour certaines couleurs composées.

BLEU

Le teinturier n'avait pas à sa disposition les nombreuses matières colorantes dont nous disposons aujourd'hui ; il est juste toutefois de faire remarquer que la teinture en indigo, par exemple, est toujours considérée comme le type classique du bleu solide.

Au siècle dernier, on employait encore beaucoup le *pastel*, seul ou mélangé avec l'indigo de l'Inde; le pastel se cultivait principalement en Languedoc. Les feuilles étaient moulues aussitôt après la récolte, pour les écraser et les réduire en pâte fine; on entassait la pâte ainsi produite et on la laissait pendant environ quinze jours en prenant soin de boucher les fissures qui se produisaient dans la croûte superficielle. On mélangeait alors la croûte et l'intérieur du tas, et on en formait de petits pains ou pelotes rondes qui, d'après les Ordonnances, devaient peser cinq quarterons. Ces pelotes étaient ensuite moulées et ovalisées au moyen d'une petite écuelle de bois, et séchées au soleil ou à l'ombre, suivant le temps. Ces pelotes s'appelaient *Coques* ou *Coquaignes*, et le pastel ainsi apprêté *Pastel en cocaigne*. C'est de là que venait l'usage de dire *pays de coquaigne* ou *cocagne*, pour dire un pays riche, parce que le pays où croissait le pastel — l'Albigeois et le Lauragais — s'enrichissait autrefois par le commerce de cette drogue (1).

De nombreuses tentatives furent faites pour extraire du pastel la fécule colorante, dans le but de remplacer complètement l'indigo; ces tentatives ne paraissent pas avoir été couronnées de succès ; cependant, on les reprit plus tard, et Antoine Piequet, de Belfort, grand-père de l'auteur du présent travail, fut proposé en 1812 pour la récompense nationale promise à celui qui réussirait dans ces recherches.

Il résulte du rapport officiel que nous avons entre les mains que l'indigo obtenu donnait des nuances aussi belles et « d'une solidité plus vraie » que l'indigo ordinaire, avec une économie qui atteignait 25 %. Les événements politiques, et particulièrement le premier siège de Belfort, pendant lequel la fabrique d'Antoine Piequet fut brûlée, ne permirent pas à l'inventeur de donner suite à cette intéressante industrie.

La cuve de pastel se préparait comme suit, d'après Hellot : « Pour mettre le pastel en état de donner la teinture bleue, on se sert de ces grandes cuves de bois, dont j'ai parlé au commencement de cet ouvrage (1), et plus ces cuves sont grandes, mieux l'opération réussit. Ordinairement on prend trois ou quatre balles de pastel (de cent cinquante à deux cents livres chacune) et, ayant bien nettoyé la cuve, on en fait l'assiette comme il suit :

« On charge une chaudière de cuivre, la plus proche de la cuve, d'eau la plus croupie qu'on puisse avoir; ou si l'eau n'est pas corrompue et croupie, on met dans la chaudière une poignée de genestrole — genêt des teinturiers — ou de foin, c'est-à-dire environ trois livres, avec huit livres de garance bise ou croûtes de cette racine. Si l'on peut avoir le bain vieux d'un garançage, il épargnera la garance, et même il fera un meilleur effet.

« La chaudière étant remplie, et ayant allumé le feu dessous dès trois heures du matin, on la fera bouillir cinq bons quarts d'heure, puis on le versera au moyen d'un canal dans la grande cuve de bois bien nettoyée et au fond de laquelle on a mis plein un chapeau de son de froment.

« En vidant le bain bouillant de la chaudière dans la cuve, et pendant qu'il coulera par le bout du canal, on mettra dans cette cuve les balles de pastel l'une après l'autre, afin de pouvoir mieux les rompre, pallier et remuer avec les rables : on continuera d'agiter jusqu'à ce que tout le bain chaud soit transvasé dans la cuve, et lorsqu'elle sera remplie un peu plus qu'à moitié, on la couvrira avec des morceaux de couvertures, coupés un peu plus grands que sa circonférence : on mettra encore par-dessus

(1) Hellot, *l'Art de la teinture*, p. 232.

1 Voy. l'article précédent, *Rev. mat. color.* 1er mars 1898.

une pièce de drap, afin qu'elle soit étouffée le plus exactement possible, et on la laissera reposer quatre bonnes heures.

« Quatre heures après l'assiette, on lui donnera l'*évent*, c'est-à-dire qu'on la découvrira pour la pallier bien et y introduire de nouvel air. On y fera tomber pour chaque balle de pastel un bon « tranchoir » de *cendres*, nom déguisé que les ouvriers donnent à la chaux vive qu'ils ont fait éteindre, soit dans l'eau, soit à l'air. Le « tranchoir » est une espèce de palette de bois qui sert à mesurer grossièrement la quantité de chaux que l'on met dans la cuve. Elle a cinq pouces de large et trois pouces et demi de long : elle peut contenir à peu près une bonne poignée de chaux. Quelques teinturiers l'appellent aussi « tailloir ». Quand, après l'éparpillement de cette chaux, la cuve aura été bien palliée, on la recouvrira de même qu'auparavant, hormis un petit espace de quatre doigts qu'on laissera découvert pour lui donner un peu d'évent.

« Quatre heures après on la *retranchera*, c'est-à-dire qu'on la pallièra sans lui donner de chaux, puis on la recouvrira et la laissera reposer deux ou trois heures, y laissant comme dessus une petite communication avec l'air extérieur. Au bout de ces trois heures, on pourra la *retrancher* encore, la palliant bien, et si elle n'est pas encore prête et *venue à doux*, selon le langage du teinturier, c'est-à-dire si elle ne jette point de bleu à sa surface, et qu'elle *frille* encore, ce qui se remarque en *heurtant* ou frappant de plat avec la planche du rable dans la cuve, il faut, après l'avoir bien palliée, la laisser reposer encore une heure et demie, observant avec soin si elle ne s'apprête point, et si elle ne vient point à doux, c'est-à-dire si elle ne jette point du bleu.

« Alors, on lui *donnera l'eau*, c'est-à-dire qu'on achèvera de la remplir, y mettant l'indigo dans la quantité qu'on jugera à propos, car le teinturier a présentement la liberté d'en employer autant qu'il veut [1]. Ordinairement on en emploie de delayé, plein un chaudron ordinaire d'atelier par chaque balle de pastel : ayant rempli la cuve à six doigts près du bord, on la pallièra bien, et on la couvrira comme auparavant.

« Une heure après lui avoir *donné l'eau*, on lui donnera le *pied*, savoir : deux tranchoirs de chaux par chaque balle de pastel, et plus ou moins, selon la qualité du pastel, et selon qu'on jugera qu'il *use* de chaux.

« Je prie le lecteur de me passer ces expressions : j'écris ce Traité pour le teinturier ; ainsi, il faut que je parle la langue qu'il entend : le physicien n'aura pas de peine à substituer les termes propres que peut-être l'ouvrier n'entendrait pas. Il y a des pastels qui s'apprêtent beaucoup plus tôt les uns que les autres, et l'on ne peut donner sur cela des règles exactes, qui soient en même temps générales. Il faut remarquer aussi que l'on ne répand la chaux qu'après que la cuve est bien palliée.

« Ayant recouvert la cuve, on y mettra au bout de trois heures un échantillon qu'on y laissera entièrement submergé pendant une heure. Au bout de ce temps vous le retirerez pour voir si la cuve est en état. Si elle y est, cet échantillon doit sortir vert, et prendre la couleur bleue, étant exposé une minute à l'air. Si votre cuve verdit bien l'échantillon, vous la pallierez et lui donnerez un ou deux tranchoirs de chaux, puis vous la recouvrirez.

« Trois heures après vous la pallierez et y répandrez de la chaux, ce dont elle aura besoin ; puis vous la recouvrirez, et au bout d'une heure et demie, la cuve étant rassise, vous y mettrez un échantillon que vous ne lèverez qu'au bout d'une heure, pour voir l'effet du pastel ; et si l'échantillon est d'un beau vert, et qu'il prenne un bleu foncé à l'air, vous y en remettrez encore un autre pour vous assurer de l'effet de la cuve. Si vous trouvez cet échantillon assez monté en couleur, vous achèverez de remplir votre cuve d'eau chaude, et s'il se peut, d'un vieux bain de garançage, et vous pallierez. Si vous jugez que la cuve a encore besoin de chaux, vous lui en donnerez une quantité suffisante selon qu'à l'odeur et au *maniement* vous jugerez qu'elle en aura besoin. Cela fait, vous la recouvrirez, et une heure après, si elle est en bon état, vous mettrez vos étoffes dedans et vous en ferez l'ouverture. C'est ainsi que les teinturiers nomment la première mise de la laine ou de l'étoffe dans une cuve neuve.

« On connaît qu'une cuve est bien en œuvre, c'est-à-dire qu'elle est en état de teindre en bleu, quand la pâtée ou le marc qui se tient au fond est d'un vert brun ; quand il change étant tiré hors de la cuve ; quand la fleurée, c'est-à-dire l'écume en grosses bulles qui surnage, est d'un beau bleu *turquin* ou *pers*, et quand l'échantillon, qui y a été tenu plongé pendant une heure, est d'un beau vert d'herbe foncé.

« Lorsqu'elle est bien en œuvre, elle a aussi le *brevet ouvert*, clair et rougeâtre, et les gouttes et rebords qui se font sous le rable en levant le brevet sont bruns. *Ouvrir le brevet*, c'est lorsqu'on lève la liqueur avec la main ou avec le rable pour voir quelle couleur a le bain de la cuve sous sa première surface.

« La pâtée ou le marc doit changer de couleur, ainsi que je viens de le dire, en sortant du brevet ou du bain, et brunir à l'air extérieur auquel on l'expose.

« Quand on manie le brevet ou bain, il ne doit paraître ni rude entre les doigts ni trop gras ; et il ne doit avoir ni odeur de chaux, ni odeur de lessive.

« Quand une cuve est trop garnie, c'est-à-dire quand on y a mis de la chaux plus que le pastel n'a pu en user, on le reconnaît facilement en y mettant un échantillon, qui au lieu de deve-

[1] Les *Règlements* de Colbert défendaient d'employer plus de six livres d'indigo par balle de pastel.

nir d'un beau vert d'herbe, n'est que sali d'un bleu grisâtre et mal uni. La pâtée ne change point, et la cuve ne fait presque point de fleurée; le brevet ou le bain n'a aussi qu'une odeur piquante de chaux ou de lessive de chaux.

« Il s'agit de remédier à cet inconvénient, en dégarnissant la cuve, ce que les teinturiers font de plusieurs manières. Les uns se servent de tartre, les autres de son, dont ils mettent dans la cuve un boisseau, plus ou moins, selon qu'elle est garnie : d'autres y mettent un seau d'urine. En quelques lieux, on se sert d'un grand réchaud de fer assez long pour pouvoir atteindre depuis la pâtée jusqu'au haut de la cuve. Ce réchaud ou fourneau a une grille à un pied près de son fond, et un tuyau de fer prenant du dessous de cette grille et montant jusqu'au haut du réchaud, pour pouvoir fournir de l'air qui anime le feu du charbon qu'ils mettent sur la grille. Ils enfoncent ce fourneau dans la cuve jusque sur la pâtée, sans pourtant le faire entrer dedans, et ils l'arrêtent avec des barres de fer, de crainte qu'il ne s'élève. La chaleur communiquée par ce fourneau fait monter toute la chaux du fond de la cuve à la superficie du bain, ce qui donne la facilité d'en ôter avec un tamis ce qu'on juge à propos. Mais quand on l'a ôtée, il faut être attentif à en rendre à cette cuve la quantité dont elle a besoin.

« Quelques-uns dégarnissent aussi la cuve de pastel avec gravelle ou tartre, et vieille urine bouillies ensemble, mais le meilleur remède, quand elle est trop garnie, c'est d'y mettre du son et de la garance à discrétion; et si elle n'est qu'un peu trop garnie, il suffit de la laisser reposer quatre, cinq ou six heures, ou plus, y mettant seulement deux pleins chapeaux de son, et trois ou quatre livres de garance, qu'on distribue légèrement sur la cuve; après quoi, on la couvre. Au bout de quatre ou cinq heures, on heurte dedans avec un rable, et selon la couleur que prennent les bulles d'air élevées à l'occasion de ce mouvement imprimé à tout le bain, on met un échantillon dedans pour en voir l'effet.

« Si elle est rebutée, et qu'elle ne jette du bleu que quand elle est froide, il faut la laisser revenir sans la tourmenter, et quelquefois laisser passer des journées entières sans la pallier; quand elle commencera à faire un échantillon passable, il faudra en remettre le bain au feu pour le réchauffer. Alors ordinairement la chaux, qui semblait n'avoir plus la force d'exciter la fermentation, se réveille et empêche la cuve de donner si tôt du teint. Si on veut l'avancer, on répand dessus du son et de la garance, comme aussi plein un ou deux paniers de pastel neuf, ce qui aide le bain réchauffé à user sa chaux.

« Il faut avoir soin aussi d'y mettre des échantillons d'heure en heure, afin d'y juger, par la couleur verte qu'ils y prennent, comment la chaux sera rongée. Par ces épreuves, on se met en état de la conduire avec plus d'exactitude, car quand une fois une cuve a souffert par le trop ou trop peu de chaux, elle est bien plus difficile à gouverner.

« On connaît qu'une cuve n'a pas été assez garnie de chaux, et qu'elle a souffert, lorsque le bain ou brevet ne fait point de fleurée, c'est-à-dire de grosses bulles d'air d'un beau bleu, mais qu'il ne donne qu'une écume composée de petites bulles ternes, et lorsqu'en heurtant dessus avec le rable, il ne fait que *friller* (c'est le bruit que font une infinité de petites bulles d'air qui se crèvent à mesure qu'elles se forment). Le bain a aussi une odeur d'égout ou d'œufs couvés. Il est rude et sec au toucher. La pâtée tirée hors du bain ne change point. Il faut observer si, en palliant et heurtant, le frillement cesse, et si la mauvaise odeur change : alors on peut espérer qu'il n'y aura eu que le brevet ou bain qui aura souffert, et que la pâtée n'est pas encore en disette. Lorsque vous aurez apaisé le bruit ou frillement, au moins en partie, et que le brevet sentira la chaux et aura le maniement doux, vous couvrirez la cuve, et la laisserez reposer; et si la fleurée subsiste encore sur la cuve au bout d'une heure et demie, vous y mettrez un échantillon, que vous lèverez une heure après, et vous vous gouvernerez selon le fond du vert qu'il y prendra. Mais ordinairement les cuves ainsi rebutées ne sont pas sitôt en état de teindre.

« La cuve étant en bon état, vous y descendrez la *champagne* et prendrez pour l'ouverture une mise de trente aunes de drap, ou l'équivalent de son poids en laine bien dégraissée, que vous aurez dessein de teindre en *bleu pers*, pour en faire ensuite un noir. Ayant passé et repassé cette mise, toujours couverte du bain ou entre deux eaux, pendant une bonne demi-heure, vous tordrez le drap au moulinet attaché à la potence qui doit être au-dessus de la cuve; et si c'est de la laine, comme vous l'aurez plongée avec son filet, le même filet servira à la tordre. Vous déviderez le drap par ses lisières pour l'éventer et le déverdir, c'est-à-dire pour lui faire perdre la couleur verte qu'il aura en sortant de la cuve, et la transformer en couleur bleue. Si ce drap ou cette laine, à la première torse, n'était pas assez foncé pour un *bleu pers*, vous lui donnerez un *rejet*, en remettant dans la cuve le bout de la pièce de drap qui en est sorti le premier, et selon la force de votre pastel, vous donnerez à cette mise jusqu'à deux ou trois rejets, selon que vous le jugerez nécessaire à l'intensité du bleu que vous voulez avoir. Si votre pastel est bon, tel que l'est ordinairement le vrai *Lauragais*, après avoir tiré la première mise, vous pouvez en mettre une seconde sur cette ouverture ou premier travail de la cuve.

« Après avoir fait cette ouverture, qu'on nomme aussi *premier palliement*, vous pallierez de nouveau la cuve et la garnirez de chaux avec discrétion, lui laissant l'odeur et maniement

conformes à ce qui est dit ci-dessus, observant qu'à mesure que le teint diminue, la vertu du pastel diminue aussi.

« Si votre cuve est en bon train, vous ferez, le premier jour de l'ouverture, trois ou quatre palliements, et le lendemain, deux ou trois. Il faut seulement prendre garde à ne pas la fatiguer et à ne pas lui donner des mises aussi fortes le second que le premier jour.

« Quant aux couleurs, pour tirer de cette cuve nouvellement posée tout le profit possible, on teint d'abord les étoffes destinées pour être mises en noir, ensuite les *bleus du Roy*, puis celles qui doivent être mises en *verts bruns*. Les violets et les bleus turquins se font ordinairement dans les derniers palliements du second jour de l'ouverture.

« Le troisième jour, si la cuve se trouve trop diminuée de quantité, il faut la remplir d'eau chaude jusqu'à 4 pouces près du bord ; quelques teinturiers appellent cette addition d'eau *rejalloge* d'une cuve.

« Vers les derniers jours de la semaine, on fait les bleus les plus clairs, et le samedi au soir, ayant pallié la cuve, on la garnit un peu plus que le jour précédent, afin qu'elle puisse se conserver jusqu'au lundi. On remet le brevet ou bain sur le feu le lundi matin, en le faisant passer de la cuve dans la chaudière de cuivre par le moyen de la gouttière ou canal qui se place d'un bout sur l'une et de l'autre bout sur l'autre : on vide ce brevet clair jusqu'à la pâtée, et quand il sera bouillant, on le fera repasser de nouveau dans la cuve, palliant la pâtée à mesure que ce bain chaud y tombe par l'extrémité du canal : on peut y ajouter en même temps plein un chaudron d'indigo préparé.

« Lorsque la cuve sera remplie à 4 pouces près du bord et qu'elle sera bien palliée, on la couvrira, et, au bout de deux heures, on y mettra un échantillon, qu'on n'y laissera qu'une heure ; on ajoute de la chaux, suivant la nuance du vert que l'échantillon d'essai aura prise, et, au bout d'une heure ou deux, si la cuve n'a pas souffert, on doit y mettre une mise d'étoffe. L'ayant conduite entre deux eaux pendant une bonne demi-heure, on la tord ; on donne un rejet à cette étoffe, comme on a fait à la cuve neuve. Cette cuve réchauffée se gouverne de même, c'est-à-dire qu'on fait jusqu'à trois palliements le premier jour, prenant garde à chaque palliement si elle n'a pas besoin de chaux, car, en ce cas, il faut y en mettre la quantité qu'on jugera nécessaire.

« Le bleu qui serait fait de pastel seul serait, selon le sentiment de quelques personnes prévenues en faveur des anciens usages, beaucoup meilleur que celui que donne le pastel auquel on a ajouté l'indigo : mais alors ce bleu serait beaucoup plus cher, parce que le pastel donne beaucoup moins de teinture que cette fécule étrangère ; et il a été vérifié, par des expériences répétées, que quatre livres de bel indigo de *Guatimalo* rendent autant qu'une balle de pastel Albigeois, et 5 livres, autant qu'une balle de Lauragais, qui pèse ordinairement 210 livres. Ainsi l'emploi de l'indigo mêlé avec le pastel est d'une grande épargne et évite beaucoup de frais, puisque pour avoir autant d'étoffes teintes par une seule assiette de cuve avec l'indigo, il en faudrait faire deux, si on le supprimait ; encore n'aurait-on pas précisément autant de teinture.

« Aux cuves mêmes, on met d'ordinaire l'indigo fondu, après que le pastel a fait paraître son bleu, et un quart d'heure ou un demi-quart d'heure après, on donne le pied, c'est-à-dire qu'on y met la chaux, et d'autant que cet indigo fondu en est déjà garni par la lessive dans laquelle on la dissout, on diminue la chaux qu'on donnait au pastel seul.

« Au réchaud, on met l'indigo dès le samedi au soir, afin qu'il s'incorpore avec le bain ou brevet, et qu'il lui serve de garniture au moyen de sa chaux. »

Nos lecteurs peuvent juger par ce procédé, auquel nous avons dû retrancher quelques parties qui faisaient trop longueur sans utilité, des soins constants et minutieux qu'il fallait apporter à la conduite de la cuve au pastel. Nous n'osons d'ailleurs pas trop abréger les procédés indiqués par Hellot, souvent reproduits par beaucoup d'autres auteurs qui l'ont pillé, la plupart sans le nommer.

Nous pensons en effet que ces observations, peut-être un peu prolixes, sont loin pourtant d'être dépourvues d'intérêt, et contribuent à faire apprécier à toute sa valeur l'étude de la chimie, qui eût évité bien des tâtonnements et donné bien des remèdes « à côté du mal ».

(*A suivre.*)

SUR LA CLASSIFICATION DES COLORANTS

Par M. SCHAPOSCHNIKOFF.

Aucune des classifications proposées pour les colorants n'est admise jusqu'ici, par tous. Plusieurs tentatives ont été faites dans ce but. Bancroft, Hummel, von Perger, Kertész, Nietzki, Georgievics ont proposé des divisions techniques dont beaucoup reposent exclusivement sur les méthodes de fixation, sans tenir compte ni de la structure chimique, ni du caractère chimique des colorants. Il s'ensuit que ces classifications sont sans clarté et vagues et beaucoup de colorants n'y occupent aucune place. Il est nécessaire de poser comme principes fondamentaux pour cette classifi-

cation : les rapports que peuvent avoir les colorants pour les fibres et leur caractère chimique. Sans entrer plus à fond dans la théorie de la teinture, nous poserons comme principe général et certain : 1° le caractère chimique quelconque du colorant, 2° l'influence de ce caractère sur l'établissement de la méthode de teinture. Ces deux données fondamentales nous fournissent le principe de la classification qui se rapproche, comme on le voit aisément, de celle de Witt. Les groupes chromophores sont absolument nécessaires pour la formation d'un chromogène ; c'est pourquoi ils sont devenus le criterium général et certain pour caractériser un colorant. Les groupes auxochromes déterminent, avec les groupes formant des sels, la nature chimique du colorant ; d'eux dépendent les propriétés acides, basiques ou autres. Les chromophores exercent quelquefois leur influence dans le même sens. Nous attribuons conséquemment le premier rang aux auxochromes, de même que dans le système de Witt, celui-ci appartient aux chromophores. Pour nous ils sont au deuxième rang, c'est pourquoi il peut se faire que les colorants qui, avec Witt, se trouvent dans un seul et même groupe, sont disséminés dans notre système en différentes classes suivant qu'ils manifestent une différence dans leurs propriétés chimiques et dans leur façon de se comporter vis-à-vis de la fibre. La fuchsine et son sulfoconjugé en sont des exemples.

Ceci posé, les colorants sont à partager en 4 grandes classes, suivant leur caractère chimique et leur façon de se comporter vis-à-vis de la fibre :

Classe I : colorants ayant le caractère des acides ;
Classe II : colorants ayant le caractère des sels ;
Classe III : colorants ayant le caractère des bases ;
Classe IV : colorants indifférents.

Nous allons traiter la question succinctement en établissant exactement cette classification.

Les colorants de la 1re classe montrent, aussi bien d'une façon générale que dans la teinture, les propriétés des acides. Pour tous ces colorants, il y a lieu surtout de remarquer que leurs fonctions chimiques se manifestent, pendant l'opération de teinture, par les hydroxyles ; ces hydroxyles forment soit le groupe auxochrome du colorant, soit la partie agissante du groupe producteur des sels. C'est pourquoi on nomme l'hydroxyle le groupe *liant*, dénomination qui caractérise bien son influence et son rôle en teinture. Les colorants de cette classe sont employés comme acides libres. L'autre facteur de la teinture — la fibre — exerce ici une participation différente suivant sa nature chimique spéciale. La fibre est ou capable de fixer directement les colorants de cette classe avec un effet de couleur déterminée, ou bien il faut introduire d'autres ingrédients convenables. De là, nécessité de partager la première classe de colorants en deux groupes, d'après la méthode de fixation. Le premier groupe comprend les colorants de la 1re classe qui produisent les teintes directement en bain acide, le second groupe les colorants qui ne donnent des teintes qu'avec l'aide des mordants.

Nous pouvons maintenant indiquer les séries de colorants qui, d'après le système de Witt, répondent aux conditions du 1er groupe de la classe I. Ce sont 1° les colorants nitrés ; 2° la plupart des colorants azoïques, aminoazoïques, azoxytétrazoïques (les colorants azoïques, dérivés des acides oxycarboniques, les colorants basiques et tétrazoïques de paradiamines appartiennent aux autres classes) ; 3° les sulfoconjugués des colorants de triphénylméthane, d'induline, de quinoléine, le carmin d'indigo ; 4° les hydrazones et les colorants de pyrazolone ; 5° les chromotropes. Les chromotropes forment la transition au groupe le plus proche des colorants teignant sur mordant. Le 2me groupe comprend donc les colorants teignants sur mordant. Ils appartiennent, d'après leur nature chimique, à la classe I, produisent les teintes à l'état d'acides libres et se distinguent par 2 hydroxyles en position ortho (ou péri) dans leur molécule. Les séries de colorants suivantes en font partie : 6° quelques colorants azoïques (jaunes d'alizarine G et R, jaune diamant, azarine et, en général, tous ceux qui sont obtenus par combinaison de diazoïques avec des acides *o.*-oxycarboniques et autres corps *o.*-dioxy) ; 7° les colorants d'oxyquinone et de quinone-oxime ; 8° quelques colorants de quinone-imine (gallocyanine) ; 9° les colorants d'oxyquétone, de xanthone et flavone ; 10° les phtaléines et les colorants d'acide rosolique ; 11° les colorants naturels. Ces colorants ont des chromophores très différents. Il est nécessaire de remarquer qu'il est difficile de séparer nettement l'un de l'autre les deux groupes de la classe I, parce que quelques colorants peuvent teindre aussi bien directement qu'à l'aide de mordants. Ainsi la teinture de la soie avec les phtaléines se fait en bain acide ; sur coton, ces colorants se fixent à l'aide de mordant de chrome ou de tannin.

La 2e classe comprend les colorants qui sont des dérivés de benzidine et autres *p.*-diamines, livrées sous forme des sels sodiques des acides carbonique et sulfonique. On emploie, pour la teinture, des bains faiblement alcalins ou neutres ; les colorants restent, pendant toute l'opération de teinture, sous forme de sels. On les dénomme très fréquemment : colorants substantifs, colorants teignant directement ou colorants salins (1). Deux séries de colorants avec des chromophores différents appartiennent à cette classe ; 12° les colorants tétrazoïques dérivés de la benzidine et autres *p.*-diamines ; 13° les colorants thiazol (dérivés de la primuline) et 14° trois colorants naturels, notamment la bixine, la curcumine et la carthamine.

L'action chimique en teinture ne s'explique pas très bien pour ces colorants ; probablement y a-t-il là un rapport intime avec la forme neutre des colorants. Deux groupes — N : N — dans une position déterminée, semblent provoquer leurs propriétés. Weber, qui a cherché l'explication de cette action, suppose ici aussi des combinaisons chimiques.

La 3e classe suivante est formée par les colorants qui ont un caractère basique. Ils sont caractérisés par le chromophore azoté et se distinguent aussi par des groupes NH^2 comme auxochromes. Plusieurs séries de Witt appartiennent à la classe III, notamment : 15° les colorants azoïques basiques (chrysoïdine, vésuvine et orangé au tannin) ; 16° les colorants de di- et triphénylméthane ; 17° la plupart des colorants de quinone-imide (indamines, thiazines, oxazines, azines) ; 18° les colorants de quinoline et d'acridine et aussi la berbérine, colorant naturel de caractère basique. La teinture, les sels de ces colorants sont séparés par la fibre (telle quelle ou mordancée), de sorte que l'acide reste dans le bain, mais la base colorante se combine avec la fibre. Si la teinture présente aussi dans ces conditions la réaction chimi-

(1) Colorants directs pour coton est bien préférable à colorants substantifs, expression qui ne signifie rien.

que, il faut attribuer à la fibre le rôle de l'acide et au colorant celui de la base.

La dernière classe IV comprend les colorants qui se caractérisent par leur insolubilité dans les dissolvants servant au bain de teinture. En outre, ils sont inaptes à se combiner chimiquement avec des fibres de toute nature. C'est pourquoi nous les appelons colorants « indifférents ». Au point de vue chimique, ils n'offrent aucune propriété caractéristique générale. Les colorants indifférents se divisent en deux groupes : au premier appartiennent les colorants se développant directement sur la fibre, laquelle ne joue que le rôle d'accès de la réaction en teinture et en impression. Le second groupe comprend les colorants qui sont employés déjà à l'état préparé : on les fixe sur la fibre mécaniquement et superficiellement au moyen d'agglutinant.

Les colorants pouvant être produits sur la fibre se partagent ensuite en 4 subdivisions : ceux développés: α) par séparation : 19° les métaux or, urane, chrome, etc., décrits par Odernheiner ; β) par combinaison : 20° les colorants azoïques insolubles qui représentent surtout des combinaisons du β-naphtol avec différents diazoïques ; γ) par double transposition : 21° les couleurs minérales jaune de chrome, bleu de Berlin, etc. ; δ) par oxydation : 22° l'indigo et l'indophénol ; 23° le noir d'aniline ; 24° le cachou, bistre, canarine. Le second groupe de la classe IV comprend toutes les couleurs qui sont fixées sur la fibre au moyen d'albumine, caséine, etc. La coordination des classes et groupes décrits nous donne le tableau suivant de classification, pour tous les colorants employés en teinture et en impression.

Classification des colorants.

CLASSE I COLORANTS PRÉSENTANT LE CARACTÈRE DES ACIDES.		CLASSE II COLORANTS PRÉSENTANT LE CARACTÈRE DES SELS.	CLASSE III COLORANTS PRÉSENTANT LE CARACTÈRE DES BASES.	CLASSE IV COLORANTS INDIFFÉRENTS.	
Groupe 1. Colorants teignant en bain acide.	*Groupe 2.* Colorants teignant avec mordants métalliques.	*Groupe 3.* Colorants teignant en bain neutre et alcalin.	*Groupe 4.* Colorants teignant en bain neutre.	*Groupe 5.* Colorants développés sur la fibre.	*Groupe 6.* Colorants agglutinés mécaniquement.
1. Colorants nitrés. 2. La plupart des colorants azoïques. 3. Acides sulfoconjugués des colorants de triphénylméthane, de quinoline, d'induline, carmin d'indigo. 4. Colorants hydrazoniques. 5. Chromotropes.	6. Quelques colorants azoïques. 7. Colorants d'oxyquinone et de quinone-oxime. 8. Quelques colorants de quinone-imide. 9. Colorants d'oxycétone, xanthone et flavone. 10. Phtaléines et colorants d'acide rosolique. 11. Colorants naturels.	12. Quelques colorants naturels. 13. Colorants tétrazoïques. 14. Colorants de thiazol.	15. Colorants azoïques basiques. 16. Colorants de di- et triphénylméthane. 17. La plupart des colorants de quinone-imide. 18. Colorants de quinoline et d'acridine.	19. Métaux. 20. Colorants azoïques insolubles. 21. Couleurs minérales. 22. Indigo et indophénol. 23. Noir d'aniline. 24. Cachou. Bistre. Canarine.	25. Couleurs d'albumine

Nous avons pris pour les dénominations de ce tableau celles établies par Witt-Nietzki, pour que le rapport entre la classification purement chimique et technique soit plus apparent. Il est aisé de voir que ce tableau comprend tous les colorants utilisables. On peut signaler ici également, comme dans la division purement chimique, des colorants qui peuvent trouver place dans différentes classes, ce qui est le cas pour ceux dont les molécules contiennent plusieurs groupes pouvant déterminer leurs modes d'emploi. Ainsi on peut employer, par exemple, l'orangé pour drap comme colorant direct, acide ou à mordant. La classification proposée est la première tentative après celle de Georgievics faite pour régler tous les cas d'application technique des colorants les plus divers, d'après un principe unique, aussi bien pour l'impression que pour la teinture.

Institut technologique de Saint-Pétersbourg.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 9 février 1898.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, A. Brandt, De la Harpe, Feer, E. Grandmougin, Jeanmaire, Nœlting, Romann, Oscar Schmerber, Henri Schmid, Cam. Schon, Weiss, Wild, Wyss, Freyss ; total : quinze membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. le secrétaire donne connaissance du pli cacheté n° 814, déposé le 23 mars 1895, par M. Juste Kœchlin, à Moscou, ouvert sur sa demande le 26 janvier 1898, et d'une lettre de M. Joseph Langer, de Pabianice, près Lodz, contenant la copie d'un pli cacheté, déposé le 9 novembre 1894, à la Société industrielle de Rouen, et ouvert en janvier 1898. Ces deux plis traitent de l'emploi du tannin comme réserve blanche ou multicolore sous rouge de paranitraniline. L'ouverture en a été demandée par les auteurs à la suite de la communication de M. Romann sur ce sujet (séance du 8 décembre 1897). — Le comité prie M. Romann d'en examiner le contenu et de présenter, dans la prochaine séance, ses observations. Il est décidé que ces plis paraîtront ensuite *in extenso* au procès-verbal.

Le pli n° 947, déposé le 4 janvier 1897, par M. Jules Brandt, à Cosmanos, ouvert sur sa demande le 26 janvier 1898, contient une note accompagnée d'échantillons sur le jaune d'alizarine FS Durand et Huguenin. Ce colorant, obtenu par copulation de la fuchsine diazotée avec l'acide salicylique, teint directement la laine et la soie en jaune vif et se fixe

sur coton, mordancé en chrome, en jaune laiton. L'impression sur coton du jaune FS ne donne pas de résultat favorable, mais la façon dont se comporte ce colorant vis-à-vis de certains agents réducteurs, comme le sel d'étain, ou de certains oxydants alcalins, présente son principal intérêt. Vu sa nature, le colorant doit se réduire par le sel d'étain, et même se scinder en donnant son composé colorant : la fuchsine, à côté d'acide aminosalicylique incolore ; c'est, en effet, ce qui a lieu. L'auteur, en appliquant cette réaction sur tissus, a réussi à obtenir des conversions de jaune foncé en puce, et violet rose pour nuances plus claires.

De ce fait découle une série d'applications intéressantes. On imprime, par exemple, un tissu mordancé en chrome faible des dessins à deux couleurs, blanc et noir, et par-dessus un fondu en acétate de chrome épaissi, passe en vapeur, dégomme en craie et teint en jaune d'alizarine FS ; puis on recouvre le tout d'un soubassement conversion au sel d'étain, à raison de 100 gr. par litre d'épaississant, passe trois minutes en vapeur, puis par un bain de craie pour neutraliser le sel d'étain ; on obtient ainsi un dessin noir et blanc, enlevage sur fond jaune laiton, avec un puce conversion au sel d'étain, et en violet sur le fond jaune clair.

Le jaune FS peut être relié à d'autres matières colorantes, la conversion au sel d'étain donne alors une série de nouvelles teintes.

L'enlevage oxydant au prussiate rouge, chlorate et citrate alcalin, n'attaque pas le jaune FS fixé par teinture sur mordant de chrome. En imprimant cet agent d'oxydation sur un vert obtenu par teinture d'un mélange de jaune FS et de bleu célestine, on obtient, après vaporisage, par destruction du bleu célestine, un enlevage jaune sur vert.

L'action du sel d'étain, combinée avec celle de l'oxydant, donne une fabrication curieuse. Ex. : On imprime une fleur détachée en demi-réserve sur tissu foulardé en mordant de chrome, passe en vapeur, dégomme et teint en un mélange de jaune FS et phénocyanine R ; puis on imprime à deux couleurs une conversion puce au sel d'étain à raison de 50 gr. par litre et un enlevage oxydant au prussiate et chlorate, vaporise une heure, lave, savonne au besoin, et sèche. L'enlevage oxydant peut aussi être employé comme réserve sous la conversion au sel d'étain.

Le comité demande l'impression de cet intéressant travail, et prie l'auteur d'y joindre des échantillons pour le Bulletin.

Sous la devise : *Where there is a will, there is a way*, un travail est présenté pour concourir au prix n° 50. L'auteur préconise l'emploi de fournisseurs en caoutchouc. A cet effet, on recouvre les rouleaux en bois d'une plaque de caoutchouc mou, muni de profondes rayures ou perforées longitudinalement au rouleau en bois de canaux d'air, pour en augmenter la malléabilité.

Sous la même devise, l'auteur désire concourir au prix n° 53, en proposant l'emploi de rouleaux d'impression en caoutchouc durci. Ces rouleaux sont obtenus au moyen de plaques en caoutchouc dans lesquelles, par forte pression, on imprime un dessin gravé préalablement sur métal. On entoure les rouleaux d'impression de ces plaques préparées, soude les coutures et passe ensuite à l'autoclave de vulcanisation, dans lequel on peut atteindre tous les degrés de dureté désirés. — Le comité renvoie l'examen de cette proposition à M. Romann.

M. Jules Garçon, dans une lettre adressée à M. Albert Scheurer, émet l'idée d'une publication en résumé de tous les brevets français, allemands et anglais concernant le blanchiment, la teinture, l'impression et les apprêts, et demande au comité son avis sur ce travail projeté. — Il est décidé de remettre les conclusions de cette question à la prochaine séance.

La commission chargée de l'examen du travail de M. Berthoud, sur la gravure des rouleaux d'impression, a constaté que ce mémoire représente l'état de la gravure en 1865, et ne mentionne aucune des innovations apportées depuis cette époque dans cette industrie. — L'impression de ce travail au Bulletin ne peut avoir lieu qu'après sa mise au courant. D'accord avec l'auteur, M. Keller-Dorian veut bien compléter cet ouvrage ; le comité lui en exprime ses remerciements.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 h. 1/4.

Séance du 9 mars 1898.

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, d'Andiran, Frey, Grandmougin, Grosheintz, Jaquet, Meunier-Dollfus, Nœlting, Romann, H. Schmid, Cam. Schœn, Oscar Schmerber, Stamm, Stricher, Wild, Freyss ; total : seize membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Jaquet fait observer qu'il ne remettra pas de rapport sur le brevet de gaufrage de M. Robert Deissler, le Comité ayant exprimé son opinion sur cette question (séance du 12 janvier 1898).

M. Albert Scheurer donne lecture d'une étude préliminaire qu'il a entreprise de l'action de la lumière sur les couleurs. La dégradation des couleurs, sous l'impression solaire, peut ne pas être uniquement due à l'intervention d'un groupe unique de radiations ; l'enregistrement de ce groupe de radiations peut, néanmoins, donner un terme de mesure. Depuis nombre d'années, l'auteur se sert d'une méthode d'insolation comparative, basée sur l'emploi d'une couleur type : l'indigo est tout indiqué pour cet usage, car il a l'avantage de se fixer sans mordant sur le coton. Une nuance est *bon teint* à la lumière si sa solidité équivaut à celle du gris bleu indigo cuvé en 4 trempes ; *moyen teint*, si elle correspond à la solidité du bleu moyen cuvé en 2 trempes ; *petit teint*, à celle du petit bleu cuvé en une trempe ; *faux teint*, toute résistance inférieure à celle du petit bleu.

On fait, de la couleur à essayer, une gamme de trois tons que l'on insole à côté des trois nuances d'indigo ; par comparaison avec la gamme d'indigo, on en déduit que tel ou tel ton de la couleur à essayer possède la résistance du bleu cuvé moyen ou clair et correspond au moyen, petit ou faux teint. — Le comité demandera l'impression de cette communication au Bulletin.

M. Albert Scheurer donne connaissance de la suite de l'étude de teinture des matières colorantes sur 19 mordants métalliques, faite en collaboration avec M. Albert Brylinski (séance du 14 avril 1897) ; cette partie du travail concerne la résistance de ces teintures au soleil et se rattache, par la méthode d'exécution et d'évaluation, au travail précédent. Pour chaque couleur, les mordants ont été classés d'après la résistance à la lumière des teintes engendrées : la solidité N° 1 est égale à celle du gros bleu indigo 4 trempes, N° 2 à celle du bleu moyen 2 trempes,

N° 3 à celle du bleu clair une trempe. Ce travail, très général, paraîtra au Bulletin.

M. le secrétaire soumet au comité plusieurs travaux de concours au prix à décerner en 1898 :

Sous la devise *Quand même*, est décrit un procédé de préparation d'un succédané de musc, tendant à concourir au prix N° 63 (Nouveau procédé utile à la fabrication des produits chimiques). — L'examen de ce procédé sera fait par MM. Nœlting, Wild et Stœcklin.

Sous le titre *Blauholz*, un travail est présenté concourant au prix N° 37 (Dosage de l'hématine). Se basant sur le fait que l'alumine précipite entièrement l'hématine, l'auteur a élaboré une méthode de dosage susceptible de donner des résultats très exacts. En résumé : on mélange 40 cc² de solution d'alun à 20 % avec 40 cc² de solution de carbonate d'ammoniaque à 20 %, fait bouillir quelques instants, recueille le précipité sur un filtre taré, et pèse l'alumine. D'autre part, on fait une solution de 10 gr. par litre extrait de campêche à titrer, mélange 10 cc² de cette solution avec 40 cc² de solution d'alun et de carbonate d'ammoniaque, fait bouillir quelques instants, recueille le précipité sur un filtre taré et pèse. La différence de poids des deux précipités donne de suite la quantité d'hématine contenue dans 0,1 extrait de campêche. Pour éviter les causes d'erreur, qui se produisent en présence de matières tannantes, on agite pendant plusieurs heures la solution d'extrait de campêche avec de la poudre de peau, filtre et opère comme précédemment. — L'examen de ce mémoire est renvoyé à MM. Stricker et Zublin.

Une demande de prix, devise *Vert et Vieux*, vise les N°s 44 et 47 (Blanchiment de la laine et de la soie). L'auteur présente des échantillons de laine et de soie blanchis d'après son procédé breveté, mais omet de décrire les traitements. — Pour pouvoir procéder à un examen, la copie du brevet est indispensable; l'intéressé sera prié de l'adresser au comité.

Concours au prix N° 34. — L'auteur, qui présente sous le nom de *Gomme des Vosges* un succédané de gomme du Sénégal, n'a pas saisi le but de ce prix, qui demande la synthèse d'un produit jouissant des propriétés essentielles de la gomme Sénégal et non sa substitution par une gomme épaississante quelconque. — Le produit envoyé n'étant, toutefois, pas dépourvu d'intérêt, M. Cam. Schœn est chargé de l'examiner.

Le prix N° 34 est également visé par une seconde demande, titre $C^{12}H^{22}O^{11}$. — Le produit présenté est extrait du varech des côtes de Norvège. Ces algues contiennent environ 25 % de sel de chaux d'un acide dénommé par l'auteur acide algique, dont le sel de soude jouit de la propriété de donner une solution gommeuse. La préparation de l'acide algique est très simple et ne nécessite pas le concours de la chaleur: cela explique le bas prix de cette substance. On traite les algues séchées par un lavage méthodique avec de l'acide sulfurique à 3 %: les sels minéraux entrent en solution; l'acide algique, mis en liberté, est ensuite extrait par une lessive de sel de soude très diluée ; on filtre et acidule ; l'acide algique se précipite, on l'exprime à consistance de pâte ; sa décoloration se fait au moyen de chlorure de chaux. Le sel de soude de cet acide peut être rendu transparent par ébullition avec du sang de bœuf.

M. Albert Scheurer fait remarquer que déjà, en septembre 1885, M. Robert Bourcart a présenté une substance analogue, sous le nom d'alginate de soude (*Soc. ind.*, t. LV, p. 73). Ce produit a été exposé par Standford à l'Exposition de Londres en 1885, et de Paris en 1889.

Plusieurs membres font observer que l'emploi de l'algine ne présente pas d'intérêt en impression, à cause de sa propriété de précipiter les mordants et les couleurs basiques. Reste la question des apprêts : M. Jaquet se chargera d'examiner, sous ce point de vue, les produits présentés.

Sous la devise *Cedila*, une demande de prix vise l'article 13 (Nouveau mordant). L'auteur signale son brevet sur l'emploi des sels de cérium, didyme et lanthane comme mordants; ces trois métaux ne peuvent plus être considérés actuellement comme produits rares, attendu que, depuis l'utilisation des sels de thorium, ces corps s'accumulent dans les usines faute de débouchés; dans le traitement du minerai, on obtient leur mélange à l'état de sulfate cristallisé.

La séparation de ces terres se fait au moyen de précipitation fractionnée de leurs peroxydes, par addition méthodique et simultanée d'ammoniaque et d'eau oxygénée; le cérium se précipite, en premier lieu, à l'état d'oxyde de couleur orangée, puis il se forme un précipité brun d'oxyde de didyme et, en dernier lieu, se précipite l'oxyde de lanthane, coloré en jaune paille par un reste de didyme. Les sels purs se préparent par dissolution de ces oxydes dans les acides : ce sont des mordants très remarquables ; l'auteur en décrit les différents emplois. Les oxydes, précipités sur la fibre, offrent des couleurs très résistantes. — L'examen de ce travail est renvoyé à M. Albert Brylinski.

Deux travaux sont présentés pour concourir au prix N° 39 (*Manuel pour essai de drogues* : un petit volume avec la devise *Es liegt darin so viel verbogenes Gift und von der Arznei ist's kaum zu unterscheiden*, est renvoyé à l'examen de MM. Nœlting, Wild et Grandmougin; et un manuscrit, devise *Time is money* qui, toutefois, ne semble pas répondre aux exigences de l'énoncé des prix, le sujet étant traité d'une façon trop élementaire). M. Albert Scheurer se mettra en rapport avec l'auteur pour lui signaler cet inconvénient, et, dans ce but, il prie celui-ci de lui indiquer un nom et une adresse.

Le prix N° 60 (Étude complète de l'actinométrie) est visé par un mémoire portant la devise *Sol lucet omnibus*. Après un court aperçu des propriétés physiques du spectre solaire, de la mesure d'intensité calorifique des rayons solaires, de l'influence de la lumière sur les plantes et de l'absorption des couleurs l'auteur passe en revue, à côté d'expériences personnelles, les différentes tentatives d'utilisation des phénomènes chimiques dus à l'action de la lumière pour arriver à la mesure de son intensité. — L'examen de ce travail est renvoyé à la prochaine séance.

M. Nœlting signale au comité l'apparition du supplément au livre de M. Lehne, *Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe* (Tableau des matières colorantes artificielles). Ce supplément, qui comprendra trois livraisons, contiendra les matières colorantes introduites dans le commerce depuis 1893. La première livraison donne la description et les échantillons, en teinture et en impression, de 50 colorants nouveaux appartenant à la classe des dérivés nitrés, azoïques et azoïques.

M. Nœlting soumet au comité une série de beaux échantillons de produits pharmaceutiques nouveaux, que les Farbenfabriken, autrefois Bayer et Cie, à Elberfeld, ont offert à l'École de chimie.

Le pli N° 946, ouvert sur la demande de son au-

teur, M. Pluzanski, concerne un article gros bleu de fond, au tannin, réservé sous rouge de paranitraniline. Cette idée n'étant qu'une application particulière d'un procédé sur lequel la Société industrielle a reçu récemment plusieurs communications, le dépôt du pli 946 aux archives est décidé.

Dans une lettre datée du 31 janvier 1898, l'auteur décrit, avec échantillons à l'appui, des articles multicolores : rouge de para, bleu, vert, noir et blanc, et émet l'idée que l'addition de l'antimoine au bain de naphtol donne de meilleurs résultats que la marche proposée par M. Romann (séance du 8 décembre 1897).

Après avoir pris connaissance des plis cachetés de MM. Langer et Juste Kœchlin, concernant la réserve au tannin de rouge de paranitraniline (séance du 9 février 1898), M. Romann, bien qu'ayant appliqué la réserve au tannin dans la maison Frères Kœchlin depuis plusieurs années, renonce à la priorité concernant cette fabrication.

Suivant décision prise à la dernière séance, les plis cachetés de MM. Langer et Juste Kœchlin seront insérés au Bulletin.

Quoique l'ordre du jour ne soit pas épuisé, en raison de l'heure avancée, la séance est levée à 7 heures 1/2.

ROUEN. — *Séance du 11 février 1898.*

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. Gustave Benner, Émile Blondel, Buguet, Courtonne, André Dubosc, Faure-Biguet, Gascard père, Hoffmann, Kien, Kohn, René Kœchlin, Lailler père, G.-S. Le Roy, Michel, Léon Monet, Picquet, Henri Schultz.

Absent et excusé : M. Jean Reber.

MM. Baumann et Louis Besselièvre se font inscrire comme membres du Comité.

Les divers mémoires relatifs au Concours des prix sont remis par les délégués de chacune des commissions chargées d'examiner les demandes.

Concours au prix VII. Rapport examiné à la précédente séance.

Concours au prix XVI. Rapport négatif. Dépôt aux archives.

Concours au prix LXXVIII. « Désincrustant ». Rapport verbal. Il n'y a pas lieu d'accorder une récompense.

« Maladie du cidre ». Transmis, avec avis favorable, au comité d'histoire naturelle et d'hygiène.

Après examen, il est décidé que l'on publiera dans le Bulletin le pli cacheté dont M. Langer, de Pabianice, a demandé l'ouverture. Cette publication sera accompagné des échantillons envoyés par l'auteur.

M. Bonnet, de Troyes, fait une communication au sujet de l'emploi de résidus de la fabrication de l'acétylène.

Une commission de trois membres examinera s'il y a lieu de demander la publication au Bulletin de la note envoyée par M. Bonnet.

Le bureau de la Société demande au comité de signaler, au moins par leur titre, les articles intéressants parus dans les revues scientifiques et industrielles reçues par la Bibliothèque. Le Comité avait déjà pris spontanément cette initiative, et son président rappelle combien il peut être utile de continuer dans cette voie.

M. André Dubosc donne lecture d'un travail sur la préparation électrolytique de l'hydrosulfite de soude, et sur les applications possibles de ce puissant réducteur (1). Le Comité remercie l'auteur de sa communication, et en demande la lecture en séance générale et l'insertion au Bulletin, avec un tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur. M. Dubosc entretient le Comité d'essais faits par lui il y a quelques années, relatifs à la solubilité de l'alcalicellulose dans divers produits sulfoconjugués. Dans beaucoup de cas, cette dissolution et d'autres semblables pourraient remplacer l'albumine dans la fixation des couleurs. Notre collègue se propose de reprendre ces essais et promet au Comité un travail complet sur ce sujet.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 25 février 1898.

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. Jean Reber, Émile Blondel, Buguet, Courtonne, André Dubosc, René Kœchlin, Lailler père, Lancesseur, Maurice Lecœur, G.-A. Le Roy, Ostrowski, Picquet, Rhem, Rivage.

Le mémoire sur le « Pégamoïd », présenté pour le prix LXXVIII, est réservé pour le prochain concours, la situation n'ayant pas changé depuis la première demande.

M. Émile Blondel lit une note sur l'assimilation des chimistes industriels aux ouvriers d'art. Le Comité remercie M. Blondel de son intéressant travail ; la lecture en séance est demandée avec insertion au Bulletin et tirage à part à 50 exemplaires pour l'auteur et les envois. Comme il a été convenu à une précédente séance, le Comité prie le bureau de la Société de vouloir bien demander officiellement l'appui de la Chambre de commerce pour aider à la solution de cette question qui intéresse une de nos industries les plus importantes.

M. Lancesseur présente au Comité de beaux échantillons de minerais rapportés par lui des mines de la Gardette : galène, pyrites et blende, ainsi que des minerais aurifères.

M. Reber, président, lit une notice sur les travaux de la Société industrielle de Mulhouse en 1897 ; le Comité en demande l'insertion au Bulletin dans la partie bibliographique.

M. Picquet entretient le Comité d'une série d'essais qu'il a entrepris sur la préparation de la viscose, et son emploi comme épaississant et fixateur plastique. Il est convenu que plusieurs membres du Comité feront sur ce sujet des essais indépendants qu'ils présenteront et grouperont ensuite.

La séance est levée à 7 heures.

BIBLIOGRAPHIE

Répertoire universel de bibliographie des industries tinctoriales et des industries annexes, par Jules Garçon.

Nous avons publié l'année dernière (2) un rapport de M. Alb. Scheurer à la Société industrielle de Mulhouse, sur cette œuvre colossale. C'est grâce à la libéralité et à l'appui de cette Société que le travail de rédaction, qui a de-

(1) *Revue gén. des mat. col.*, 1898, p. 110.
(2) *Revue gén. des mat. col.*, I, 1897, p. 257.

mandé cinq années de travail, a pu être mené à bien.

Il s'agit maintenant de réunir assez de souscriptions pour assurer l'exécution matérielle de l'ouvrage. C'est l'éditeur bien connu, M. Gauthier-Villars, qui est chargé de l'impression : elle commencera dès que l'on aura réuni *cent* souscriptions.

Le *Répertoire* aura 3 volumes gr. in-8 raisin, formant environ 2000 pages : le prix de la souscription est de *100 francs*, payables par fractions à la remise de chaque volume.

Les personnes qui désirent souscrire pourront nous adresser leur adhésion.

Lehrbuch der chemischen technologie der gespinstfasern, par M. G. von Georgievics. 1 vol. de 354 pages avec 47 figures, chez F. Deuticke à Wien.

La deuxième partie de cet ouvrage vient de paraître ; elle comprend une étude sur les fibres textiles, le blanchiment, la teinture, l'impression et les apprêts.

Le chapitre premier, consacré aux fibres textiles, débute par quelques pages sur la cellulose, puis viennent les fibres végétales : coton, lin, chanvre, jute, ramie : l'auteur indique, pour ce dernier textile, que la Chine en exporte, par an, 3 500 000 kil. les fibres animales : soie, laine de mouton, de chameau, laine artificielle.

Quelques mots sur le conditionnement des textiles terminent le chapitre. Le second chapitre traite du lavage, du blanchiment et de la carbonisation.

Les agents de blanchiment sont passés en revue : d'abord les oxydants : hypochlorites, eau oxygénée, peroxyde de sodium, permanganate, etc. ; puis les réducteurs : ac. sulfureux, bisulfite et hydrosulfite : viennent ensuite les procédés particuliers de blanchiment de chaque fibre textile, et en dernier la carbonisation. Les mordants et leur fixation occupent le chapitre III.

Le chapitre IV traite des couleurs : il débute par quelques considérations générales sur la science du coloris, empruntées aux intéressants travaux de Rosenstiehl sur cette question. La théorie du processus de la teinture qui suit nous semble un peu abstraite ; elle est suivie des méthodes de teinture divisées en sept groupes selon la nature des couleurs acides, basiques, directes, à mordants, à cuves (indigo, etc.), à développateurs (rouge de paranitraniline), à l'albumine, etc. Des indications sur les machines, et les couleurs applicables à chaque textile, les principes de la colorimétrie et quelques mots sur les réactions des couleurs sur la fibre et leur résistance aux divers agents chimiques et atmosphériques complètent ce chapitre.

L'impression occupe tout le chapitre V : 60 pages lui sont consacrées. Le VIe et dernier chapitre traite des apprêts.

Sous un volume relativement restreint, cet ouvrage renferme beaucoup de renseignements coordonnés avec soin. Il sera lu avec profit par ceux qui, sans vouloir se consacrer aux industries tinctoriales, désirent cependant avoir sur elles des connaissances générales.

REVUE DES JOURNAUX ÉTRANGERS

HOMMAGES A LA MÉMOIRE DE HORACE KŒCHLIN

Notre collaborateur M. Henri Schmid a consacré dans le journal Farber Zeitung du 1er mars un très intéressant et très émouvant article sur notre regretté directeur. Comme forcément il s'y trouve des répétitions avec ceux que nous avons déjà publié, nous ne donnerons, *in extenso*, que les passages caractéristiques de l'étude de M. Schmid.

. . . . . .

Horace Kœchlin était le représentant de la troisième génération de cette illustre famille de coloristes dont le fondateur (1) fut Daniel Kœchlin, l'éminent industriel alsacien.

A travers trois générations, le talent et la réputation se sont transmis d'une façon également éclatante, du père au fils, puis au petit-fils, et tous trois, Daniel, Camille et Horace, peuvent se placer sur le même rang. Malheureusement il n'a pas été donné au dernier d'atteindre l'âge patriarcal de ses ascendants, et d'exhaler comme eux, pour ainsi dire, son dernier souffle au service de l'industrie. Il est parti à la fleur de l'âge, non sans avoir bu jusqu'à la lie la coupe amère de la souffrance. Quelle somme de travaux, de nouveautés originales, de hauts faits chimiques, la nature géniale de Horace Kœchlin aurait encore pu produire, pendant ces vingt années dont le sort impitoyable a abrégé sa vie, en comparaison de celle de ses devanciers, cependant son nom restera gravé en lettres inaltérables dans l'histoire de l'art de la fixation des couleurs, comme le souvenir de cette généreuse figure, modeste et franche, pleine

(1) La renommée du nom de Kœchlin remonte beaucoup plus loin que Daniel Kœchlin. Ce fut Samuel Kœchlin qui fonda, avec Jacques Schmaltzer et Henri Dollfus, en 1746, la première fabrique d'indiennes de Mulhouse : son fils Jean Kœchlin fonda, en 1771, la maison qui, en 1777, prit le nom de Frères Kœchlin qu'elle a conservé depuis. Jean eut de nombreux enfants qui fondèrent des maisons un peu de tous les côtés, en particulier celle de Loerrach, aujourd'hui Kœchlin-Baumgartner et la maison Nicolas Kœchlin (1800) qui devint en 1806 Nicolas Kœchlin et frères et ou Daniel Kœchlin, fils de Jean et frère de Nicolas, fut associé comme chimiste. Ce que M. Schmid a voulu dire, c'est que la réputation des Kœchlin comme chimistes coloristes remonte à Daniel, grand-père de Horace et arrière-grand-père de Daniel Kœchlin, l'aîné des fils laissés par Horace.

de caractère, reste gravé ineffaçablement dans l'esprit de ses amis et admirateurs nombreux.

. . . . . .

Horace Kœchlin n'a pour ainsi dire presque rien publié de son procédé rapide pour rouge turc; le silence lui était imposé par des raisons commerciales. Mais sa priorité est universellement reconnue dans le monde des coloristes. Ici se présente d'elle-même à l'esprit une comparaison entre les trois générations de la race des Kœchlin, au point de vue des grands services rendus à l'industrie, et l'on est frappé de voir combien ces services brillent d'un égal éclat : Le représentant de la première génération, Daniel, nous a donné le procédé classique d'enlevage, sur rouge turc, avec la cuve à chlore; son fils Camille, l'article non moins élégant, rongé en couleur sur indigo, avec le chrome et les couleurs à l'albumine : et Horace, le petit-fils, le procédé rapide nouveau d'obtention du rouge turc. Et ces trois procédés typiques sont restés, encore jusqu'à l'heure présente, depuis le plus vieux jusqu'au plus récent, d'un usage général, presque sans modification dans leur forme !

. . . . . .

Prenant à tâche d'étudier ainsi la meilleure application des colorants qu'il avait découverts, il étudia de nouveaux modes de fixation pour les principaux mordants du violet solide, et inventa le mordant de chrome alcalin. C'est une observation bien frappante et digne de remarque, que les sels de chrome, sursaturés par les alcalis, abandonnent leur oxyde de chrome aux fibres végétales, par simple contact, sans autres opérations telles que séchage, chauffage, etc. Malgré les nombreuses méthodes de fixation des sels de chrome qu'on a proposées depuis, le « mordant alcalin » de Horace Kœchlin reste encore aujourd'hui la combinaison de chrome la plus active et la plus solide, et on l'emploie malgré les difficultés de sa manipulation résultant surtout de sa causticité. Entre autres emplois, il faut signaler le bleu solide analogue à l'indigo obtenu par Horace Kœchlin au moyen du violet solide et du quercitron fixés sur mordant alcalin. Horace Kœchlin établit aussi que l'oxyde de fer, en solution alcaline contenant de la glycérine, se comporte comme l'oxyde de chrome.

. . . . . .

L'Exposition universelle de Paris en 1889 offrit à Horace Kœchlin l'occasion de montrer à un plus grand public la méthode d'obtention des azoïques insolubles sur le tissu, qu'il avait introduite dans la fabrique de Loerrach.

Comme aujourd'hui Horace Kœchlin (avec G. Galland) préparait le tissu en β-naphtol et développait dans des bains des différentes amines aromatiques diazotées ; parmi elles figurait déjà la paranitraniline, quoique son rouge fût plus jaunâtre et moins pur que celui fabriqué actuellement.

. . . . . .

Les tortures physiques que Horace Kœchlin eut à subir pendant sa maladie à côté des tourments moraux n'avaient pu paralyser son énergie ; il les supportait en héros, et quand un moment de repos succédait à une de ces horribles crises, il retournait au travail, remuant dans son cerveau créateur de nouveaux problèmes et de nouvelles idées. L'auteur de ces lignes, qui a eu l'honneur de rester en correspondance avec lui presque jusqu'au bout, n'a jamais reçu de lui une plainte au sujet de ses souffrances ; au contraire l'humour et la philosophie perçaient toujours dans ses lettres, et il traitait les questions techniques avec le même calme que dans les années de santé.

Dans ces derniers temps, comme la palette et le précieux matériel de la fabrique lui manquaient pour donner à son travail l'essor accoutumé, il travaillait sans relâche dans son laboratoire privé de Rouen, et mettant ses forces au service de l'industrie sous une forme littéraire, il fondait avec L. Lefèvre *la Revue générale des Matières colorantes*, journal technique conduit de main de maître, et dont la création répondait à un besoin depuis longtemps ressenti en France. Comme travaux personnels de Horace Kœchlin parurent les articles sur les nouveautés dans l'industrie des couleurs, caractérisées au point de vue de leur importance industrielle et de leur résistance à la lumière et aux agents chimiques. Son but, bien digne de notre reconnaissance, était de renseigner ainsi les industriels, auxquels les travaux courants ne laissent généralement pas le temps de faire eux-mêmes ces essais.

De plus Horace Kœchlin publia un procédé pour la « fixation de l'alizarine sulfonée sur coton ». Le mordant à employer est très complexe ; c'est une combinaison d'oxyde d'étain et de baryte avec l'acide tannique et l'acide ricinoléique. On peut imaginer quelle série d'essais il a fallu pour en arriver à une telle combinaison. Le but de Horace Kœchlin n'était pas ici une application pratique, mais il voulait démontrer qu'on peut obtenir le rouge d'alizarine sans le secours de l'alumine et de la chaux, et qu'on peut fixer l'alizarine sulfonée sur fibre végétale, quoique ce ne soit pas possible par l'emploi des mordants usuels. Une autre note intéressante de Horace Kœchlin concerne le rôle des nitrosophénols comme mordants pour les couleurs basiques d'aniline.

Horace Kœchlin était bien ce qu'on appelle en russe « schirokaja natura », une nature largement organisée, avec de grandes idées larges, les principes d'une gaie philosophie ; il était droit, franc, loyal, et aussi d'un caractère décidé. Sa générosité ne connaissait pas de bornes, et quand il s'agissait d'aider les autres il méprisait tout intérêt personnel ; sa maison et son intérieur élégant offraient à l'invité la plus aimable hospitalité. Horace Kœchlin aimait à être entouré d'amis et de collègues, à cultiver la plaisanterie dans des entretiens animés, dont (*utile cum dulci!*) les réactions chimiques et les observations nouvelles n'étaient pas exclues : encore un héritage de son père Camille Kœchlin. Il mettait volontiers et libéralement le trésor de ses expériences au service de ses collègues, et il en a tiré plus d'un de peine, par ses conseils et ses actes.

En dehors de là, toute sa personne était vouée au travail ; son métier faisait sa vie, et il était le pionnier de sa branche. Le nombre de ses essais est légion, et pour arracher ses secrets à la nature il ne négligeait aucune circonstance, aucune modification des expériences. Ses échantillons passaient par tous les bains possibles, étaient soumis à l'action de tous les agents, de tous les mordants. Avec un rare talent d'observation, une rare sûreté de coup d'œil, il observait chaque variation ayant une importance, et en tirait la conclusion pratique.

La reconnaissance des chimistes ne lui faisait pas défaut, et encore dans ces derniers temps les Sociétés industrielles de Mulhouse et de Rouen lui ont décerné leurs plus grands prix.

La vie privée de Horace Kœchlin était très heureuse ; la fidèle compagne de son existence, qui lui a donné

quatre enfants pleins de promesses, ne quitta pas un instant, jusqu'à la fin, son lit de douleur, et ses soins dévoués furent une atténuation à ses souffrances. HENRI SCHMID.

Suit une nomenclature des travaux publiés par Horace Kœchlin dans les *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*.

∴

A la réunion de la section de Manchester, de la *Society of Dyers and Colourists* du 11 février 1898, le président, M. Pennington, propose à l'assemblée d'exprimer ses sincères regrets au sujet de la mort récente de Horace Kœchlin, membre distingué de la Société, et la gratitude que l'on doit aux services éminents qu'il a rendus aux industries tinctoriales pendant une longue période : il croit se faire l'interprète de tous les membres en adressant à sa famille leur sentiment de profonde sympathie pour la perte qu'elle vient d'éprouver.

Le Dr Knecht appuie cette résolution. Suivant lui, aucune personne n'a rendu de services aussi importants aux industries de la teinture. Kœchlin, avec ses vues très larges, ne conservait pas tout son savoir pour lui-même, et quiconque désirait une information la trouvait auprès de lui. Il fit tout son possible pour aider de ses conseils ses collègues et l'industrie en général.

M. A.-G. Green approuve la proposition du président et ajoute que la mort prématurée de Kœchlin est une perte considérable pour l'industrie tinctoriale. Il fut sans contredit l'un des premiers coloristes de l'époque et peut-être bien le premier. Non seulement ses recherches s'étendent à toutes les branches de l'application des couleurs, mais il s'occupa également de la fabrication même des matières colorantes.

Il découvrit en effet deux couleurs très importantes, dont l'une surtout a un intérêt extrême — la *gallocyanine* et l'*indophénol*. — Sa dernière œuvre fut la fondation avec Lefèvre du nouveau journal *la Revue générale des Matières colorantes*, qui a rencontré un grand succès dû aux intéressants travaux qu'il a publiés.

La proposition est votée par acclamation.

Mme Kœchlin a répondu ce qui suit à la lettre de condoléance que le secrétaire honoraire lui a adressée :

« Mme Horace Kœchlin, touchée par le témoignage de sympathie de la *Society of Dyers et Colourists* qu'elle vient de recevoir par M. Knecht, le prie de transmettre aux membres de la Société ses remerciements et sa reconnaissance ».

167

JOURNAUX ALLEMANDS

Par MM. DEMONGET et REVERDIN.

Mercerisage du coton. — Dans un article au sujet du *brevet Thomas et Prévost* concernant *le mercerisage du coton à l'état de tension*, la CHEMIKER-ZEITUNG du 9 mars 1898, p. 180, donne la description du brevet anglais n° 20 314 pris en 1889 par Arthur Lowe, l'un des brevets qui ont été opposés à la demande de Thomas et Prévost. Nos lecteurs ont déjà eu connaissance ici même, il y a longtemps, par la Revue des brevets *Rev. mat. col.*, 1897, p. 228, et 1898, p. 88, de ces divers brevets qui y ont été résumés ; leur comparaison avec la demande de brevet de Thomas et Prévost a fait dire, dans cette Revue (1898, p. 88), que « le mercerisage avec tension est du domaine public et que la valeur des nombreux brevets concernant cette préparation du coton est des plus discutables. Seuls peuvent avoir une certaine valeur les brevets protégeant les machines ou appareils destinés à faciliter le mercerisage ».

Notre confrère de la *Chemiker-Zeitung* arrive au même résultat ; voici en résumé quelles sont ses conclusions : Lorsqu'on compare la description du brevet Lowe à celle du brevet Thomas et Prévost, on constate une telle ressemblance que le maintien de ce dernier paraît difficile. La partie théorique de l'invention est même mieux développée dans l'ancien brevet. Les partisans du maintien du brevet Thomas et Prévost se basent sur deux points. Ils s'appuyent : 1° sur le fait que le bureau des brevets allemand, soumettant les demandes à l'examen préliminaire, leur acceptation équivaut à une reconnaissance de validité ; 2° sur le fait que si le premier inventeur avait reconnu les avantages de son procédé et l'éclat soyeux qui en résultait, ce procédé aurait déjà acquis de la valeur autrefois. Il faut dire que le brevet anglais est tombé au bout de peu de temps parce que les taxes n'ont pas été payées. Le premier point n'a pas de valeur : une institution telle que le bureau des brevets allemand peut commettre des erreurs, et le fait qu'un brevet étranger tombé en désuétude a pu lui échapper peut à peine être considéré comme une erreur. Quant au second point, on peut le discuter ; on peut se demander si le premier inventeur a vraiment pensé avec les expressions « finish » et « glossy apparence » à l'éclat soyeux qui a été obtenu par les nouveaux brevetés. Mais au point de vue de la brevetabilité ceci a peu d'importance, car, d'après la loi allemande, le procédé seul peut être breveté, et, en outre, dans la notification du brevet Thomas et Prévost, il n'est pas question du brillant obtenu par leur procédé. Si, d'une manière générale, le mercerisage avec tension est à considérer comme étant du domaine public, il n'en est pas moins vrai que tout procédé spécial, comme par exemple celui qui consisterait à employer un nouveau genre de machine ou à travailler dans des conditions encore inconnues, ou enfin à obtenir un effet particulier, est susceptible d'être brevetc. Aussi faut-il considérer comme ayant plus de valeur que le brevet principal lui-même les nouveaux brevets d'addition demandés par la maison dont il vient d'être question.

F. B.

Colorants basiques en combinaison avec des couleurs diamine pour le développement et la copulation, par A. WORSCHER. — La valeur de nouveaux colorants doit être appréciée à différents points de vue. Elle dépend de la beauté et solidité particulière des couleurs que peuvent donner les colorants, des exigences spéciales auxquelles ils doivent repondre. Dans ce dernier cas on pourra avoir recours à une méthode de teinture plus compliquée. La simplicité de la main-d'œuvre est assurément un facteur important qui facilite énormément l'adoption de nouveaux colorants. C'est pourquoi les colorants directs pour coton ont été adoptés si facilement et on renoncera volontiers au diazotage et au développement si on peut obtenir le même résultat avec la teinture directe simple. Malgré leur emploi plus compliqué, les colorants diazotables se

sont néanmoins implantés, parce que les couleurs développées donnent des nuances spéciales, remarquables fréquemment par leur intensité, et se distinguant surtout par leurs propriétés de solidité. Les couleurs développées sur la fibre se distinguent principalement par une grande insolubilité.

Les efforts tentés dans un but de simplification ont donné lieu au procédé de copulation (Cassella), d'après lequel des colorants aminés convenables sont développés avec des solutions diazoïques préparées, principalement avec la paranitraniline diazotée, soit le nitrazol ou le rouge azophor, ce qui supprime une opération, le diazotage sur la fibre.

Les efforts faits par les fabriques de matières colorantes, pour simplifier le plus possible les procédés de teinture, sont certainement le motif pour lequel on n'a considéré jusqu'ici que les colorants directs comme aptes au diazotage. Les colorants basiques n'ont pas été encore recommandés, que je sache. Comme cependant les couleurs directes, aussi bien que les couleurs développées, ne possèdent pas toujours l'intensité nécessaire dans certains cas, et qu'avec un remontage énergique avec des colorants basiques il y a nécessité d'un mordançage intermédiaire au tannin et à l'antimoine pour mieux les fixer, il a paru intéressant de rechercher le pouvoir de développement des colorants basiques fixés sur mordant d'antimoine et de tannin pour établir, d'une part, quelles sont les couleurs que donnent les différents développateurs, d'autre part si le fond d'antimoine et tannin reste intact au diazotage et si les teintes développées se prêtent dans une large mesure aux teintures basiques. La fuchsine peut être considérée comme le meilleur représentant parmi les colorants basiques aminés, et notamment la fuchsine et la fuchsine nouvelle donnent des développements très semblables ; les sous-produits de fuchsine ont donné des différences plus ou moins accentuées.

J'ai traité une teinture de fuchsine à 1 1/2 % avec 4 % de nitrite et 10 % HCl 20° B. et rincé. Le développement de la teinte diazotée a donné :

β-naphtol	Rouge brique.
α- —	—
m.-toluylènediamine (*diamine*)	Brun-jaune vif.
Résorcine	Brun or.
Phénol	Drap.
γ-aminonaphtolsulfoacide (*développateur pour bleu AN.*)	Cachou.
Aminodiphénylamine (*développateur pour bleu AD.*)	Drap.
α-naphtylamine	Cachou.
β- —	—
Amino-azobenzol	—

Comme caractéristique générale, les nouvelles couleurs se distinguent par une très bonne solidité à la lumière et au lavage. Les développements les plus appréciables semblent être ceux avec diamine et résorcine. On obtient par diazotage partiel des effets spéciaux avec les développateurs, notamment avec diamine et résorcine. Il a été reconnu qu'avec ces développateurs, l'affinité pour les colorants basiques restait la même, ceux-ci se trouvent être fixés bien plus intimement que sur des couleurs directes développées. Des essais pratiques sont nécessaires pour décider de la valeur de ce résultat. Un fait acquis cependant, dont on peut tirer profit en pratique, c'est que les colorants basiques peuvent s'appliquer directement sur des colorants directs. On procède donc en diazotant et développant, comme d'habitude, des teintures de couleurs diamine, remontées avec des colorants basiques. Suivant le choix du colorant substantif, on est à même d'obtenir surtout des bruns très beaux et solides. La solidité du colorant de fond développé ou resté tel quel se combine avec celle des développateurs de fuchsine. Le brun de Manchester, la chrysoïdine, le brun pour cuir, etc., se combinent et se développent de la même manière que la fuchsine. Mais les colorants basiques peuvent servir non seulement comme produits de diazotage, mais aussi comme produits complémentaires pour le nouveau et intéressant procédé de copulation, et cela de la même manière qu'il est indiqué dans le procédé de diazotage. On teint avec des couleurs diamine, on remonte avec des colorants basiques et copule ensuite avec nitrazol ou paranitraniline diazotée. La fuchsine, la chrysoïdine, le brun Bismarck et la phosphine donnent, parmi les colorants basiques, les meilleurs résultats. La fuchsine donne un bordeaux foncé, la chrysoïdine et le brun Bismarck un brun nourri et la phosphine un jaune cuir. Le bleu méthylène et le bleu méthylène nouveau virent au bleu verdâtre, mais sans qu'il se produise une véritable copulation. Le remontage des colorants basiques, suivi du diazotage ou de la copulation, est à recommander dans tous les cas où s'il s'agit de rendre les nuances plus vives.

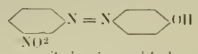
Recherches sur la copulation des combinaisons diazoïques avec les nitrophénols et nitronaphtols et sur la nuance de quelques-unes des matières colorantes azoïques qui en dérivent, par M. le Dr Julius Altschul (*Chemiker-Zeitung*, t. XXII (1898), p. 115). — Les nuances des matières colorantes développées sur la fibre par l'action des dérivés azoïques de l'aniline et de ses trois dérivés mononitrés isomères sur le coton préparé à l'α ou au β-naphtol sont les suivantes :

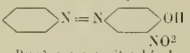
Combinaison diazoïque de :	Sur coton préparé à : α-naphtol.	Sur coton préparé à : β-naphtol.
Aniline	Brun cachou.	Jaune orange.
o.-nitraniline	Brun.	Orange jaune.
m.-nitraniline	Brun rougeâtre.	Jaune orange.
p.-nitraniline	Brun.	Rouge turc.

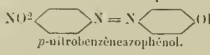
Comme on le voit par ce tableau, l'influence que l'introduction d'un groupe nitro dans le dérivé diazoïque exerce sur la nuance de la matière colorante qui en dérive dépend de la position de ce groupe dans le noyau benzénique et de la nature du phénol copulé ; la différence des nuances est plus ou moins forte, elle est le plus accentuée dans le cas du rouge de *p.*-nitraniline comparé aux nuances des autres dérivés. Skavinski, en faisant des recherches sur les dérivés des nitrotoluidines et du β-naphtol, est arrivé à la conclusion que seuls les azoïques d'*o.*-nitro-*p.*-toluidine et de *m.*-nitro-*o.*-toluidine donnent des nuances un peu plus rouges que les azoïques des toluidines, tandis que les azoïques des *p.*-nitraniline-méthylées fournissent, à l'inverse de l'azoïque de *p.*-nitraniline, des nuances tirant sur le jaune.

L'auteur a voulu étudier l'influence sur la nuance du groupe nitro lorsqu'il se trouve dans le phénol ; il a donc essayé de copuler le chlorure de diazobenzène avec les trois nitro-phénols isomères, dans différentes conditions, et il a constaté que suivant la concentration on obtenait des résultats différents.

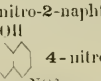
Tandis que le *p*.-nitrophénol ne se copule pour ainsi dire pas à une concentration de 1 : 60, l'*o*.-nitrophénol se copule presque complètement et le *m*.-nitrophénol à moitié, dans l'espace de quelques minutes. Si l'on compare entre eux au point de vue de la nuance les trois composés suivants :

I) 
m.-nitrobenzèneazophénol.

II) 
Benzène-azo-o.-nitrophénol.

III) 
p-nitrobenzèneazophénol.

on voit que tandis que les deux premiers fournissent une nuance terne et faible, le troisième est un colorant intense ; il faut remarquer que dans les deux premiers le groupe nitro se trouve en position méta relativement au groupe azoïque et dans le troisième en position para. Après avoir constaté que, conformément aux résultats déjà connus, l'introduction du groupe nitro dans le noyau phénolique affaiblit la tendance des dérivés de se copuler avec les diazoïques, l'auteur passe à l'étude des nitronaphtols, envisagés à ce même point de vue. Il a d'abord fait quelques recherches avec les nitro-β-naphtols **5.2** à **8.2**, ainsi qu'avec le nitro-α-naphtol **4.1**, et il a constaté que ces trois nitronaphtols se copulent facilement en solution étendue avec les dérivés diazoïques ; la formation des matières colorantes est la plus rapide avec les nitro-β-naphtols. Les nuances sont jolies, mais elles ne diffèrent pas sensiblement de celles qu'on obtient avec les naphtols correspondants, de sorte que ces nouvelles matières colorantes ne sont pas susceptibles d'applications pratiques avantageuses ; mais, comme le dit très bien l'auteur, il se pourrait que parmi les onze nitro-naphtols non encore décrits il s'en trouve qui fournissent des matières colorantes de valeur.

Le **8**-nitro-**2**-naphtol fournit une nuance passablement plus jaune que le **5**-nitro-**2**-naphtol ; les dérivés colorés du  **4**-nitro-**1**-naphtol sont particulièrement intéressants ; ils se rapprochent, en effet, plus, par leurs nuances, des dérivés du β-naphtol que de ceux de l'α-naphtol ; c'est un cas analogue à celui que Witt a signalé pour le **4**-acétamino-**1**-naphtol (naphtacétol), dans lequel le groupe NHC^2H^3O occupe la même position que le groupe NO^2 du nitro-α-naphtol en question.

Voici du reste les nuances obtenues avec divers diazoïques.

Combinaisons diazoïques de :	Sur coton préparé avec : α-naphtol.	β-naphtol.	5 2 nitro-naphtol.	8 2 nitro-naphtol.	4 1 nitro-naphtol.
Aniline	—	—	—	—	—
p.-toluidine. . . .	Brun cachou.	Jaune orange.	Orange.	Jaune orange.	Rouge brique.
m.-nitraniline .	Brun.	Orange.	Orange.	Orange.	Terracota
p.-nitraniline. .	Brun.	Jaune orange.	Jaune orange rougeâtre.	Jaune orange jaunâtre.	Rouge brun.
β-naphtylamine.	Brou noir.	Rouge turc.	Orange.	Jaune orange.	Brun rouge.
Benzidine	Puce.	Rouge bleuâtre.	Rouge brunâtre.	Ecarlate.	Rouge brun.
Primuline.	—	Violet brunâtre.	—	—	Violet brun.
		Rouge turc.	Rouge brunâtre.	Rouge jaunâtre.	—

Il serait pratiquement intéressant de trouver un benzène ou toluène-azo-nitronaphtol fournissant un rouge semblable au rouge de *p*.-nitraniline, car il est bien plus facile de diazoter l'aniline ou la toluidine que le *p*.-nitraniline, et d'autre part l'imprégnation de la fibre au moyen du nitronaphtol ne présenterait pas plus de difficulté que celle que l'on opère avec le β-naphtol.

Il est probable que la nuance rouge désirée dépend de la position des groupes NO^2 et OH, et il est intéressant de comparer la nuance rouge brique que l'on obtient avec le **4.1** nitronaphtol au cachou obtenu avec l'α-naphtol ou au jaune orange que fournit le β-naphtol. Ceci montre que l'introduction d'un groupe nitro dans le noyau du naphtalène dirige la nuance du benzène-azo-naphtol du côté du rouge.

F. R.

JOURNAUX ANGLAIS

Par M. LÉVY.

Nouvelles applications du bleu de dianisidine, par J. Rhodes (*Society of Dyers and Colourists*, fév. 1898, p. 22).

Ce n'est qu'en 1892 que A. Fischesser et J. Pokorny (*Journal de la Soc.*, 1892, p. 42) indiquaient la préparation d'un bleu au moyen de la dianisidine. D'après ces auteurs, on foularde les fibres dans une solution alcaline d'ac. β-oxynaphtoïque (p. f. 216° C.) et développe, après séchage, dans une solution de tétrazodianisol. On lave, savonne et sèche. Les nuances bleu indigo obtenues résistent assez bien au savon et à la lumière.

Il était dit, en même temps que le β-naphtol, donnait un violet terne ; l'ac. oxynaphtoïque fondant à 156° C., en se copulant, perd CO^2 pour donner également des violets sans éclat et sans résistance à la lumière. [Nietzki et Gattermann, *Ber.*, XX, 1275.]

En 1873, Meister, Lucius et Bruning, ainsi que la maison F. Bayer, vendirent la dianisidine sous la forme de sulfate ou de base, que l'on préfère généralement, à cause de l'action irritante du sel sur les membranes muqueuses.

En même temps l'on recommandait l'emploi de l'huile pour rouge turc, ajoutée au β-naphtol et l'addition, au tétrazodianisol, de sels cuivriques (de préférence le chlorure) et de jaune d'alizarine de Nietzki (nitraniline-azo-ac. salicylique). Par cette méthode, on obtenait des nuances indigo très pures, d'une grande solidité à la lumière, solidité supérieure même à celle de l'indigo. La sensibilité du bleu de dianisidine aux ac. organiques et à la transpiration a cependant retardé son usage, et même l'a fait abandonner par de nombreux teinturiers.

En mercerisant en soude à 60-80° Tw la couleur obtenue, en plaquant la fibre avec une solution alcaline de β-naphtol additionnée d'huile pour rouge ou de ricinoléate d'ammoniaque et en développant avec une solution de tétrazodianisol contenant un sel de cuivre, est terne et encore plus fugitive à la lumière que celle que l'on obtient directement en l'absence d'un sel de cuivre, et l'analyse montre que le violet mercerisé ne contient pas de cuivre. Cependant si, après lavage à l'eau, puis à HCl dilué, on le passe dans une solution bouillante de sulfate de cuivre, le bleu primitif est régénéré avec sa pureté de ton et sa solidité à la lumière, à laquelle il résiste parfaitement pendant une année, tandis que le bleu non mercerisé verdit et devient terne. Un échantillon teint avec de l'indigo naturel, puis mercerisé,

exposé à la lumière en même temps, a considérablement changé.

On voit, dans ce qui précède, un moyen d'obtenir des effets de crépon sur des nuances bleu indigo, solides à la lumière, par le procédé du mercerisage. On peut produire en même temps, par le même procédé, des bruns cachou en développant avec le diazo-*p*.-nitrobenzène. Ces bruns sont solides à la lumière, au frottement et au lavage. Voici les recettes indiquées. On foulardе dans la solution de

250 gr. β-naphtol.
590 gr. soude caustique à 36° Tw.
1000 gr. ricinoléate d'ammoniaque ou huile pour rouge.
150 gr. acétate de soude.

Étendre à 10 lit. avec de l'eau.

Pour préparer le tétrazodianisol pour l'impression on emploie :

12 gr. 8 dianisidine dissous dans
200 c. c. eau et 20 c. c. HCl 36° Tw.

qu'on additionne de : 50 gr. de glace et 50 c.c. d'une solution de nitrite de soude : on laisse reposer 20' puis ajoute :

36 gr. d'une solution de $CuCl^2$ 77° Tw.

et

574 gr. sol. de gomme adragante 6,5 %.

Le mélange précédent donne des bleus foncés ; pour les nuances moyennes et claires, on le dilue avec 3 à 8 parties de solution d'épaississant (gomme adragante 5 %). Après l'impression, on sèche avec soin, lave et savonne à 71° C., lave et sèche de nouveau.

On procède alors au mercerisage, à l'aide d'une machine à imprimer si l'on veut obtenir des effets gaufrés, lave et passe dans un bain bouillant de $CuSO^4$ (6 à 12 gr. par litre).

Pour des bleus unis on prépare avec

125 gr. β-naphtol.
350 gr. soude 36° Tw.
750 gr. ricinoléate d'ammoniaque.
75 gr. d'acétate de soude, dans 10 lit. d'eau ; on sèche et développe dans
8 gr. dianisidine dissous dans 12 c. c. 5 HCl à 36° Tw et
150 c. c. eau bouillante ; on ajoute
300 gr. de glace, puis lentement pendant que l'on agite
40 c. c. de solution de $NaNO^2$ (14,5 %) et
50 c. c. d'eau glacée ; ensuite
23 c. c. solution de $CuCl^2$ 77° Tw. et
100 c. c. d'eau glacée, on étend le tout à 1 lit.

On termine par un lavage, savonne et sèche. On mercerise et traite par le cuivre.

On peut mercériser le coton teint en bleu de dianisidine sous tension et, après passage en solution cuivrique, on obtient des nuances plus solides que si l'on mercerise le coton d'abord et teint le bleu ensuite.

L'auteur a enfin remarqué qu'en présence de tétrazodianisol, le chlorure cuivrique n'était pas décomposé par les pièces de fer de la machine à imprimer avec lesquelles il est en contact (1).

Dans la discussion, on a fait observer qu'un désavantage du bleu de dianisidine est précisément le ton pourpre désagréable que lui communique un lavage au carbonate de soude, même dilué.

(1) Ce fait, qui conduit à penser à la formation d'un composé organometallique du tetrazodianisol et du sel de cuivre, a déjà été observé (Voy. Gallois, *Farber Ztg*, 1894, n° 24, et *J. Soc. of Dyers et Col.*, 1894, p. 191).

Le brun de para résiste très bien à ce traitement.

Si l'on se sert de gomme comme épaississant du tétrazodianisol, les résultats sont très inférieurs par suite de l'action réductrice de la gomme qui détruit la couleur, et d'une manière générale les substances employées dans l'apprêt ont beaucoup d'influence sur la solidité à la lumière.

Note sur l'influence de la dissociation sur le pouvoir colorant des matières colorantes, par Ed. Knecht (1). — Dans une communication antérieure (*J. Soc. of Dyers et Col.*, 1893, p. 158), l'auteur a montré que lorsque l'on verse une goutte d'une solution de *magenta* (1 %) sur du papier à filtrer, l'auréole incolore qui entoure le cercle coloré n'est pas formée d'eau pure, mais contient une quantité de HCl environ moitié de celle contenue dans la fuchsine. M. Knecht vient d'étudier l'effet de la dilution sur cette dissociation. Avec les couleurs basiques, les dimensions de l'auréole incolore augmentent avec la dilution, tandis que celles du centre coloré diminuent.

Les couleurs directes pour coton, comme le *bleu ciel diamine*, présentent une dissociation presque aussi forte que les colorants basiques, tandis que les matières colorantes basiques sulfonées, comme le vert acide et le violet acide, ne présentent aucune dissociation apparente, puisque les bords du disque présentent une coloration plus intense que son milieu (2).

Pour mesurer le degré de dissociation, on dépose sur du papier filtre des gouttes de solutions de *bleu méthylène et de fuchsine* de différentes concentrations. Au bout de cinq minutes on marque au crayon le périmètre de l'auréole incolore, on laisse sécher à l'air et après 24 heures on découpe les disques colorés et les couronnes incolores que l'on pèse séparément. Les résultats suivants donnent les moyennes de 50 gouttes.

	SOLUTION de bleu méthylène.			SOLUTION de fuchsine.		
	1/2 %	1,4 %	1,8 %	1/4 %	1,32 %	1,276 %
Disque coloré.....	1,34325	1,0771	0,8065	0,93750	0,64350	0,57900
Auréole incolore..	1,2205	1,4395	1,89425	1,98575	2,1092	2,1481
Couleur sur 50 taches (gr).	0,0105	0,00525	0,002625	0,00525	0,0006552	0,0000819

Le but de l'auteur est surtout de montrer la relation intime qui semble exister entre la dissociation et le pouvoir colorant d'une matière colorante. Ainsi le caramel, substance plus ou moins colorée, ne donne pas d'auréole ; il ne possède aucun pouvoir colorant.

Le *vert méthyle*, sel d'une base ammonium, ne présente de dissociation qu'en solution très diluée ; par conséquent il ne teint pas bien la laine. En gé-

(1) *J. Soc. of Dyers et Col.*, mars 1898, p. 59.

(2) Cette différence de coloration entre les bords du disque et son intérieur n'indique-t-elle pas, elle aussi, une dissociation ? Le fait pourrait s'expliquer si l'on admet, pour les liquides dissociés qui se forment, des tensions capillaires convenables, la portion colorée ayant ici la constante capillaire la plus élevée, ce qui serait le contraire dans le cas des couleurs basiques.

(*Note du traducteur.*)

néral, les couleurs qui présentent sur le papier à filtrer la plus grande dissociation sont absorbées le plus rapidement par la fibre.

Les solutions alcooliques des couleurs basiques ne donnent pas d'auréoles incolores et elles ne possèdent aucun pouvoir colorant.

On sait que les couleurs basiques ne teignent pas la laine en présence d'acides minéraux. L'addition de quantités croissantes de HCl diminue l'auréole qui finalement disparaît tout à fait quand la solution a pratiquement perdu son pouvoir colorant.

Les colorants acides, comme l'*ac. picrique*, le *jaune naphtol*, l'*orangé II*, qui teignent la laine en solution acide, ne présentent une auréole notable augmentant avec la dilution qu'en solution acide.

Les résultats obtenus sur le papier s'accordent assez bien avec les expériences capillaires suivantes. On a mesuré les hauteurs où s'élèvent les différentes solutions de couleurs dans un tube capillaire. La hauteur de l'eau, environ 12 centimètres, étant prise égale à 100.

La hauteur où s'élève une solution de concentration connue de certaines classes de matières colorantes (celle de l'eau pure étant aussi connue) pourrait peut-être donner une idée sur leur pouvoir colorant.

Concentration de la solution de matière colorante.	Eau distillée.	Violet cristallisé.	Bleu méthylène pur.	Vert méthyle.	Acide picrique	Orangé II.	Orangé II, avec 2,5 fois HCl.	Écarlate 2R.	Écarlate 2R, avec 2,5 fois HCl.	Bordeaupurpurine 4R.	Bleu ciel diamine.	Hauteur moyenne.
1 16 0 0.	100	97	97	96	99	96	96	97	99	97	98	96,6
1 8 0 0..	100	94	92	88	99	95	95	96	95	93	93	94,1
1 4 0 0..	100	92	87	87	99	93	90	96	88	84	89	90,5
1 2 0 0..	100	91	78	86	97	92	88	92	81	81	89	87,7
1 0 0....	100	84	77	82	97	92	81	86	75	76	89	81,3

Dans la discussion, le Dr Marchlewski attire l'attention sur la dissociation hydrolytique des couleurs basiques, qui n'a lieu qu'en solution aqueuse, que la dilution augmente et qu'une addition de HCl prévient. M. Rhodes note ce fait, souvent observé par les teinturiers, que les solutions concentrées de certaines couleurs se conservent bien, tandis que diluées elles se décomposent rapidement. La dissociation expliquerait peut-être ce fait.

Le Dr Knecht, répondant au Dr Grossmann, pense que le phénomène est endosmotique plutôt que capillaire.

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

176

BREVETS ALLEMANDS

BREVETS ACCORDÉS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

MINÉRAUX. — **Appareil pour la fabrication du peroxyde de sodium** (*Nuendorf*) (D. P. 95063, 17 mars 97-19 nov. 97).

Le principe appliqué à cet appareil est celui qui est toujours appliqué lorsqu'il s'agit de mélanger des corps solides avec des corps gazeux; c'est le principe des courants inverses. Cet appareil se compose d'un système de caisses métalliques aplaties organisées de telle sorte qu'elles soient complètement entourées des gaz de la combustion d'un fourneau et que la température ambiante de ces caisses soit continuellement de 400°. Le fourneau se compose de niches en fonte munies de portes à joints d'asbeste T et qui renferment les caisses C devant recevoir le sodium. Les niches communiquent entre elles et sont toutes en communication avec une conduite d'air centrale L (fig. 62).

La figure 63 représente un fourneau à quatre niches Ka, Kb, Kc, Kd. L'air de la conduite L pénètre dans la niche Ka par les tuyaux S_1a et S_2a et de là dans la niche suivante, etc..., et enfin s'échappe par la conduite L. On opère de la façon suivante : Lorsque la température du fourneau a atteint 400°, on charge les caisses de sodium, ferme les portes et organise le courant d'air de façon qu'il pénètre dans la caisse Ka pour commencer. Au bout du temps nécessaire à la transformation, on vide la caisse Ka, charge à nouveau et dirige cette fois-ci le courant d'air de façon qu'il circule en sens inverse, c'est-à-dire de Kd à Ka. On continue de la même manière en ayant soin de soumettre toujours la caisse la plus ancienne au courant d'entrée, tandis que la caisse

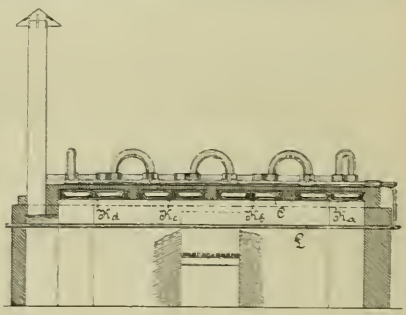


Fig. 62.

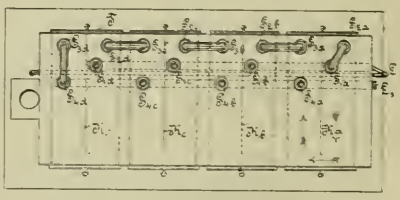


Fig. 63.

nouvellement chargée est soumise au courant de sortie. Le fourneau peut se chauffer au moyen de combustible ou au moyen de gaz surchauffés.

Appareil à trois compartiments pour la fabrication de l'ozone [*Andreoli*] (D. P. 96058, 4 août 96-8 févr. 98).

C'est un appareil à trois compartiments avec refroidissement intérieur des électrodes. L'air pénètre par une ouverture inférieure, qui est plus petite que l'ouverture de sortie qui se trouve à la partie supérieure de l'appareil, et circule entre des électrodes ayant la forme de petites caisses rectangulaires très allongées et d'une faible hauteur. Grâce à ce système, l'ozone formé subit moins l'action de la chaleur et a moins de tendance à se décomposer, vu que l'air peut circuler très rapidement dans l'appareil.

L'appareil se compose d'une caisse divisée horizontalement en trois compartiments (Voy. fig. 64). Dans le compartiment du milieu D se trouvent les électrodes qui se composent de petites caisses métal-

Fig. 64.

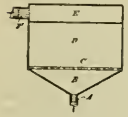


Fig. 65.

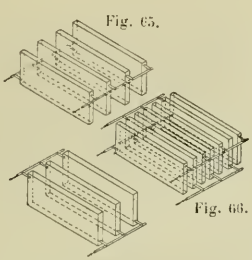


Fig. 66.

Fig. 67.

Fig. 68.

liques rectangulaires de faible hauteur (fig. 66, 67, 68). A travers ces caisses, circule dans le sens des flèches un mélange réfrigérant et chaque électrode possède une circulation indépendante. La figure 68 représente une batterie montée. Entre les électrodes passe le courant électrique. L'air pénètre par l'ouverture A (fig. 64) et arrive dans le compartiment B qui est séparé du compartiment C par une plaque comportant des ouvertures longitudinales correspondant avec les séparations entre les électrodes, de sorte que l'air est réparti également entre les électrodes. En quittant les électrodes, l'air ozonisé pénètre dans le compartiment E qui est muni de la grande ouverture F. Grâce à ce système, l'air pénètre et circule librement dans l'appareil; de plus il est réparti très également entre les électrodes, de sorte que l'action de l'électricité est plus régulière. D'autre part l'ouverture F étant plus grande que l'ouverture A, l'air circule rapidement, de sorte que l'ozone formé se décompose moins facilement.

Procédé pour la prépar. d'ac. borique et de borax *Rickmann* (D. P. 96196, 1er mai 97-3 févr. 98).

Les produits bruts renfermant du borate de chaux sont traités par le fluorure de silicium ou ses dérivés tels que l'ac. fluosilicique et ses sels. On obtient de l'ac. borique, du fluorure de calcium et de l'ac. silicique (silice).

$$\text{I.}\quad 2CaB^2O^7 + SiF^4 = 2B^2O^3 + CaF^2 + SiO^2$$

$$\text{II.}\left\{ 3CaB^2O^7 + H^2SiF^6 + 19H^2O = 12H^3BO^3 + 3CaF^2 + Si(OH)^4 \right.$$

$$\text{III.}\left\{ \begin{array}{l} 3CaB^2O^7 + Na^2SiF^6 + 4H^2O = Na^2H^2B^{12}O^{21} + 3CaF^2 + Si(OH)^4 \\ Na^2H^2B^{12}O^{21} + 2Na^2CO^3 = 3Na^2B^4O^7 + 2CO^2 + 2H^2O \end{array} \right.$$

On opère de la façon suivante : On dirige le fluorure de silicium sur le produit brut finement pulvérisé. On traite par l'eau bouillante, filtre et précipite l'ac. borique ou ses sels par le sel marin.

Purification des sels [*Baker*] (D. P. 96225, 14 juil. 96-4 févr. 98).

Cette purification se fait comme pour les sucres par l'action de la vapeur surchauffée ou d'un mélange de vapeur surchauffée et d'air chaud sur des sels se trouvant dans un hydroextracteur. On amène la vapeur à une température assez haute pour que cette dernière ne se condense pas trop. Il faut régler cette condensation de façon qu'il n'y ait que les impuretés du sel qui se dissolvent dans l'eau de condensation. La chaleur se transmet peu à peu dans toute la masse du sel, de sorte qu'au bout de peu de temps la vapeur ne se condense plus au contact de la masse de sel. Il est inutile par ce procédé de sécher ensuite le sel, car la chaleur absorbée par ce dernier suffit à la dessiccation lorsqu'on le retire de l'hydroextracteur (essoreuse).

ORGANIQUES. — **Prépar. de vanilline-*p.*-phénétidine** [*Zimmer et Co*] (D. P. 96342, 1er déc. 96-9 fév. 98).

Dans ce procédé on fait réagir la vanilline sur la *p.*-phénétidine sans le concours d'un acide, de façon à obtenir directement la nouvelle base pure, par recristallisation.

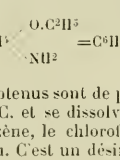
Ex : On dissout 10 k. de vanilline et 9 k. de *p.*-phénétidine dans 20 k. d'alcool. Lorsque la condensation est terminée, après avoir chauffé le mélange, on distille l'excès d'alcool et fait cristalliser le résidu dans le benzène

$$C^6H^3\left\langle\begin{array}{l} OCH^3 \\ OH \\ COH \end{array}\right. + C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} O.C^2H^5 \\ \\ NH^2 \end{array}\right. = C^6H^3\left\langle\begin{array}{l} OCH^3 \\ OH \\ CH:NC^6H^4OC^2H^5 \end{array}\right. + H^2O$$

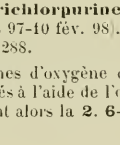
Les cristaux obtenus sont de petits prismes jaunes fondant à 102° C. et se dissolvant facilement dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'éther, insolubles dans l'eau. C'est un désinfectant.

Prépar. de trichlorpurine [*Boehringer*] (D. P. 96363, 7 mars 97-10 fév. 98). Voy. E. P. 14612 97, *R. M. C.*, I, p. 288.

Les deux atomes d'oxygène de l'ac. urique peuvent être éliminés à l'aide de l'oxychlorure de phosphore ; on obtient alors la **2. 6**-dichlor-**8**-oxypurine de la formule :



Par l'action prolongée de $POCl^3$, on remplace le dernier atome d'O par Cl et l'on obtient



Ex : On chauffe en vase clos, pendant 4 h., à 150-156° C., un mélange de 1 p. de **2.6**-dichlor-**8**-oxypurine et 70 p. $POCl^3$. On élimine l'excès

d'oxychlorure par évaporation dans le vide. On lave le produit amorphe à l'eau et pour le purifier on le dissout dans 5 p. d'éther et précipite le produit par 60 p. d'eau bouillante. Le corps fond à 186° C., se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, etc.

Prépar. de produits de condensation de dérivés aromatiques de l'hydroxylamine avec des aldéhydes (*Bayer et Cie*) (D. P. 96564, 30 oct. 96-25 fév. 98).

D'après Bamberger, la phénylhydroxylamine se condense comme suit avec la benzaldéhyde :

$$C^6H^5.N\left\langle\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\right.\!\!\begin{matrix}+O\\H\end{matrix}\!\!\rangle CH.C^6H^5 = H^2O + C^6H^5.N\!\!\begin{matrix}\nearrow\\\searrow O\end{matrix}\!\!CH.C^6H^5$$

En soumettant un corps nitré quelconque à la réduction électrolytique en présence d'une aldéhyde, on obtient des produits de condensation analogues au produit ci-dessus.

Ex : On soumet à la réduction électrolytique un mélange de : 20 k. nitrobenzène, 18 k. benzaldéhyde, 40 k. ac. acét. glacial, 40 k. SO^4H^2. Il faut avoir soin de refroidir. Lorsqu'on ne constate plus la présence des matières premières, on verse sur de la glace pilée. Le produit de condensation précipite.

On peut remplacer le nitrobenzène par le nitrobenzoïque, ou la benzaldéhyde par de la vanilline.

Prépar. de produits de condensation des quinones avec des phénols (*Friedlender et Blumenfeld*) (D. P. 96565, 3 fév. 97-26 fév. 98).

En faisant réagir ces corps l'un sur l'autre, on obtenait des espèces de produit d'addition très colorés ou alors un véritable produit d'oxydation provoqué par la quinone, comme par ex. l'action de la quinone sur le pyrogallol pour donner naissance à la purpurogalline.

D'après le nouveau procédé, on peut condenser ces corps avec ou sans la présence d'un agent de condensation ; il suffit de chauffer à haute temp. le mélange moléculaire de ces corps. Il se forme un vrai produit de condensation suivant la formule :

$$C^{10}H^8O^2 + C^6H^2(OH)^2 = C^{16}H^{12}O^4.$$

Ces substances sont incolores et cristallines et se dissolvent dans les alcalis. Par l'action de l'oxygène de l'air, on obtient des produits d'oxydation colorés.

Ex : On dissout, dans 60 l. d'alcool, 15 k. 8 de β-naphtoquinone et 12 k. de résorcine, on ajoute 30 k. de SO^4H^2 50 % et chauffe à 60-70° C. Au bout de peu de temps il y a décoloration, et, par addition d'eau, il y a précipitation cristalline du produit de condensation. Ces corps servent à la préparation de produits pharmaceutiques.

Prépar. d'un produit de condensation de la *p.*-phénétidine avec le furfurol (*Rad*) (D. P. 96658, 27 juin 97-26 fév. 98).

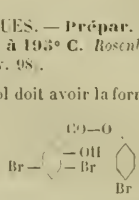
On chauffe lentement, au bain d'huile, à 110° C. un mélange de 13 k. 7 (1 mol.) de *p.*-phénétidine fraîchement distillée et de 14 k. 4 (1 mol. 1/2) de furfurol. Il y a réaction très énergique avec élimination d'eau. On laisse refroidir et le produit se prend en masse cristalline. On lave avec peu d'alcool et fait cristalliser dans l'éther. Ce produit fond à 72-73° C.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\NH^2\end{matrix}\right. + OHC.C^4H^3O = H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\N:CH.C^4H^3O\end{matrix}\right.$$

La combinaison est insol. dans l'eau, un peu soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène. Par l'action d'ac. étendus, ce corps se décompose en furfurol et en un sel de la *p.*-phénétidine. Il donne des produits d'addition avec le brome et l'iode.

PHARMACEUTIQUES. — **Prépar. d'un tribromosalol fondant à 195° C.** (*Rosenberg*) (D. P. 96105, 12 déc. 96-4 fév. 98).

Ce tribromosalol doit avoir la formule de constitution suivante :



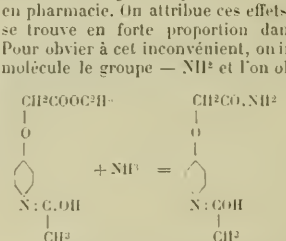
car par saponification au moyen de la soude caustique on obtient :

1° De l'ac. dibromosalicylique (point de fusion 223°) ;
2° Du *p.*-bromophénol fondant à 63°-64° C.

Ex : On fond un mélange de 1 mol. d'ac. dibromosalicylique et 1 mol. de *p.*-bromophénol à une temp. de 200° C., fait monter la temp. peu à peu à 210° C., et ajoute goutte à goutte 1/3 de mol. d'oxychlorure de phosphore. Pendant la réaction on laisse retomber la temp. à 200° C. et maintient à ce point jusqu'à la fin de la réaction. Pour éliminer l'ac. phosphorique ainsi que l'ac. dibromosalicylique et le *p.*-bromophénol non transformés, il suffit de traiter à l'ébullition par une solution de soude. La partie insol., le tribromosalol, est mis à cristalliser dans l'ac. acétique glacial. C'est un produit pharmaceutique qui provoque le sommeil, calme les nerfs, guérit les rhumatismes, etc... Les dérivés alcoylés de ce produit ont les mêmes effets sur l'organisme humain.

Prépar. de *p.*-acétaminophénoxylacétamide au moyen de l'ac. *p.*-nitrophénoxylacétique (*Fuschs*) (D. P. 96492, 25 oct. 96-1er mars 98).

Les essais physiologiques avec les éthers de l'ac. *p.*-acétaminophénoxylacétique ont prouvé qu'ils avaient des propriétés antipyrétiques très prononcées, mais en outre donnaient lieu à des effets secondaires dangereux qui en interdisaient l'emploi en pharmacie. On attribue ces effets à l'oxygène qui se trouve en forte proportion dans la molécule. Pour obvier à cet inconvénient, on introduit dans la molécule le groupe — NH^2 et l'on obtient :

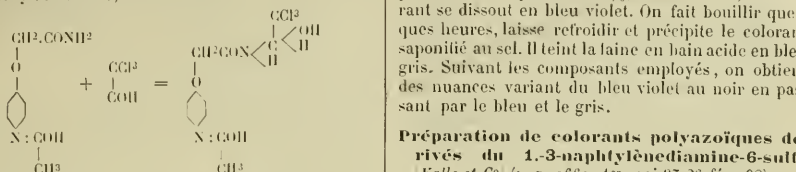


Ce nouveau produit est absolument inoffensif et très antipyrétique. La matière première pour la préparation de ce produit est l'ac. *p.*-nitrophénoxylacétique qu'on transforme en un éther au moyen de SO^4H^2 et d'un alcool, puis on réduit par dissolution dans l'ac. acét. glacial en présence d'étain. Pour préparer l'amide, on traite l'éther de l'ac. *p.*-acétaminophénoxylacétique par de l'ammoniaque à 25 ou 30 % et purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Ce corps fond entre 202 et 208° C., peu sol. dans l'eau froide, se dissout mieux dans l'eau bouillante et l'alcool. Presque insol. dans l'éther et le benzène.

Prépar. de *p.*-acétaminophénoxylacétamid-chloral *Fuchs* (D. P. 96493, 25 oct. 96-24 fév. 98).

Le chloral provoque le sommeil, mais provoque également des maux de tête. En combinant le chloral avec un corps qui a des effets calmants sur le système nerveux, on doit obtenir des corps qui provoquent le sommeil sans avoir les défauts du chloral.

En condensant le chloral avec la *p.*-acétaminophénoxylacétamide, on obtient :



Il possède les propriétés énoncées ci-dessus.

Pour préparer ce corps, on broye entièrement un mélange moléculaire de *p.*-acétaminophénoxylacétamide et de trichloracétaldéhyde. Au bout de peu d'instants la masse s'échauffe et se prend. On pulvérise, lave au benzène et à l'éther et sèche. Ce corps fond à 197° C., se dissout peu dans l'eau et l'alcool froids. En chauffant à l'ébullition dans ces dissolvants, il se scinde en ses composants.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Prépar. de colorants aminoazoïques au moyen du β-amino-naphtoldisulfo** *Meister* (D. P. 96430, 6 déc. 92-17 fév. 98.) Add. à D. P. 90770.

Ex. On empâte avec l'eau 20 k. de monoacét.-**1.4**-naphthylène-diamine finement pulvérisé; puis on ajoute, en remuant fortement, 27 k. de HCl 30 %. Le produit se dissout. On refroidit à 0°, puis on ajoute une solution refroidie de 7 k. de nitrite dans 20 l. d'eau et veille à ce qu'il n'y ait pas d'élévation de température.

Sitôt la diazotation terminée, on ajoute une solution de 30 k. d'ac. aminonaphtoldisulfo et 100 k. d'acétate de soude. Puis on saponifie par addition de 100 à 200 k. de soude caustique à la temp. de 50° C. Lorsque le tout est entré en solution, on fait bouillir jusqu'à ce que la réaction soit terminée, puis on laisse refroidir et acidifie la solution. Le colorant aminoazoïque précipite; on filtre et purifie par redissolution.

Prépar. de colorants aminoazoïques dérivés de l'aminonaphtolsulfo G [*Meister* (D. P. 96496, 6 déc. 92-24 fév. 98). Add. à D. P. 91283.

Ex. On délaye 15 k. de *p.*-aminoacétanilide dans 205 l. d'eau et 25 k. HCl, refroidit à 0° C., et ajoute 7 k. NO^2Na en solution dans 50 k. d'eau. Au bout d'une 1/2 h., on laisse couler la solution du diazo dans une solution froide de 24 k. d'aminonaphtolmonosulfo G, 40 k. d'acétate de soude dans 500 l. d'eau. La copulation est terminée au bout de quelques heures. On ajoute à 50° C. env. 200 k. NaOH, puis on chauffe à l'ébullition pour terminer la saponification, laisse refroidir et acidifie. Le colorant aminoazoïque se précipite. On filtre et purifie le produit par redissolution et seconde précipitation.

Prépar. de colorants polyazoïques [*Remy* (D. P. 96667, 13 fév. 95-5 mars 98. Add. à D. P. 86729.

Ex. : En traitant le colorant obtenu par 1 mol. α-naphthylaminedisulfo, 1 mol. acétyl-*m.*-toluylènediamine et 1 mol. β-naphtoldisulfo R :

par environ 20 p. NaOH 6 %, à l'ébullition, le colorant se dissout en bleu violet. On fait bouillir quelques heures, laisse refroidir et précipite le colorant saponifié au sel. Il teint la laine en bain acide en bleu gris. Suivant les composants employés, on obtient des nuances variant du bleu violet au noir en passant par le bleu et le gris.

Préparation de colorants polyazoïques dérivés du 1.-3-naphtylènediamine-6-sulfo *Kalle et C°* (D. P. 9669, 1er mai 97-26 fév. 98).

Ce brevet a pour but l'action des produits intermédiaires des *p.*-diamines avec les ac. oxycarboniques, sur les colorants monoazoïques du **1.3.6** naphtylènediaminesulfo.

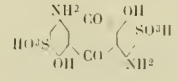
Ex. On combine le diazo de 17 k. 3 d'ac. sulfanilique avec 23 k. 8 d'ac. **1.3.6** naphtylènediaminesulfo en présence d'un ac. minéral. Le colorant est formé au bout de 48 h. On laisse ensuite couler ce corps dans le produit intermédiaire du tétrazo de 18 k. 4 de benzidine sur 13 k. 8 d'ac. salicylique. Au bout de 12 h. on chauffe et précipite le colorant par le sel. On peut, dans l'ex. précédent, remplacer l'acide sulfonique par l'α-naphtylamine, l'ac. aminosalicylique, etc.

Ces colorants teignent le coton en rouge brun et brun foncé. En traitant les tissus teints par certains oxydes métalliques, on obtient des laques intéressantes.

ANTHRACÈNE. — **Prépar. d'ac. diaminoanthrarufinedisulfo** *Bayer* (D. P. 96364, 18 fév. 97-4 fév. 98.

Le brevet a pour but la préparation d'un colorant bleu pour laine par réduction du produit obtenu par sulfonation, puis nitration de l'anthrarufine. Ce brevet revendique également un procédé de teinture consistant à développer ce colorant sur la fibre. On commence par teindre la laine en bain acide avec l'ac. dinitroanthrarufindisulfo, puis on traite la laine ainsi teinte par un réducteur.

La formule de constitution de cet acide est probablement :



Ex. On dissout 30 k. d'anthrarufine dans 120 k. de SO^4H^2 à 20 % de SO^3 et chauffe à 100°-120° C. jusqu'à ce qu'une tâte soit complètement soluble dans l'eau. Lorsque la sulfonation est terminée, on ajoute 380 k. de SO^4H^2 66° B., et introduit lentement, à une temp. de 20°-30° C., 80 lit. d'un mélange SO^4H^2 et NO^3H renfermant 0 k. 2 de NO^3H par lit. On chauffe à 60° C. pendant quelques heures, puis on laisse refroidir; l'ac. dinitroanthrarufindisulfo cristallise. On filtre, dissout dans 4000 lit. d'eau chaude et ajoute 500 lit. d'une solution saturée de sel marin. Par refroidissement, le sel de soude de l'ac. nitrosulfo-

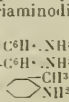
nique cristallise sous forme de petits feuillets oranges qui se dissolvent en jaune dans SO^4H^2.

Réduction. — La réduction se fait très bien en milieu acide au moyen de chlorure d'étain.

Ex. On dissout 5 k. de nitrosulfo de Na dans 250 lit. d'eau chaude, laisse refroidir à 30° C. et ajoute une solution de 14 k. de chlorure d'étain dans 30 lit. d'eau et 30 lit. HCl. La réduction a lieu immédiatement et la solution se colore en bleu. On précipite, de cette solution, le colorant au moyen du sel marin ou en traitant par 60 lit. de HCl. En chauffant au b.-m., la masse se prend, et les cristaux du produit réduit peuvent aisément se séparer par filtration. Le nouveau colorant est parfaitement soluble dans l'eau et teint la laine neuve en bleu pur et la laine chromée en bleu vert.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Prépar. de matières colorantes bleues de la série du diphényl-o.-tolylméthane** (*Meister Lucius*) (D. P. 95230, 8 déc. 96-9 fév. 98).

Ces produits se préparent par sulfonation des dérivés benzylés du triaminodiphényl-o.-tolylméthane



et oxydation de l'ac. leucosulfonique obtenu.

En condensant la monobenzyl-o.-toluidine avec le tétraméthyldiaminobenzhydrol, on obtient deux bases isomères qui, par oxydation, donnent toutes deux des colorants violets, mais qui se comportent différemment à la sulfonation. La base α ne donne qu'un colorant acide violet, tandis que la base β peut fournir, par l'action d'agents de sulfonation faibles (SO^4H^2 ou monohydraté) un ac. monosulfo, et, sous l'action d'agents énergiques, un ac. disulfo donnant naissance à un colorant bleu. Les deux bases α et β peuvent se séparer facilement. En solution acide, la base α est précipitée par le sel marin, tandis que la base β reste en solution.

Ex. On dissout 40 k. de leucobase β dans 200 k. de SO^4H^2 à 20 % de SO^3 et chauffe pendant 4 h. à 60-70° C. On verse la masse dans l'eau et traite par la chaux ou la soude. On dissout ensuite 10 k. du leucosel obtenu dans 300 lit. d'eau et chauffe à 70° C. avec ac. acét. et peroxyde de plomb, et ajoute 6 k. de sel de Glauber pour précipiter le plomb. On filtre et précipite le colorant par le sel.

Prépar. de colorants bleu violet de la série de la rosaniline (*Sandoz*) (D. P. 96402, 26 juin 96-1er mars 98).

On ne s'était pas servi jusqu'à présent des dérivés alcoylés de la phényle-β-naphtylamine pour faire des colorants du triphénylméthane.

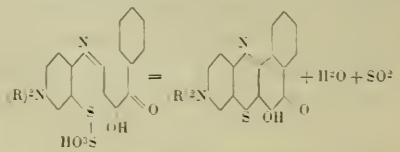
Ce brevet a pour but leur utilisation à ce point de vue.

Exemple : On fond, dans une marmite à double fond, un mélange de 20 k. de tétraméthyldiaminobenzophénone et 60 k. de méthylphényl-β-naphtylamine, puis on ajoute, à 30° C., 13 k. 5 $POCl^3$. Au bout de peu de temps, la réaction commence ; il faut alors avoir soin de ne pas dépasser la température de 120° C. Une heure après, on refroidit, pulvérise la cuite, dissout dans 1000 lit. d'eau chaude et précipite par le sel. On enlève la méthylphénylnaphtylamine non transformée par un traitement au toluène et purifie le colorant en le redissolvant dans l'eau bouillante. On dissout ensuite 20 k. du colorant violet obtenu dans 60 k. de SO^4H^2 monohydraté, à 20°-30° C., puis on ajoute, sans dépasser 20° C., environ 40 k. de SO^4H^2 à 54 % SO^3 en remuant bien. Le produit sulfoné doit se dissoudre complètement dans NaOH étendue, chaude. On verse dans l'eau glacée, filtre, dissout dans 1000 lit. d'eau bouillante et NaOH nécessaire, neutralise à l'ac. acétique et précipite le colorant par le sel. Il teint la laine en bleu violet.

THIAZINES. — **Transformation des indophénolthiosulfoniques en colorants thiazines** (*Badische*) (D. P. 96690, 22 oct. 93-25 févr. 98).

Les indophénols et les indamines sont décomposés par les acides minéraux.

Les indophénolthiosulfoniques dérivés des ac. *p*.diaminethiosulfoniques du brevet D. P. 45839 diméthylparaphénylènediamine-thiosulfo d'une part et les aminonaphtolsulfo **1. 2. 5** d'autre part, et qu'on peut désigner sous le nom d'oxynaphtindophénolthiosulfoniques, se comportent tout différemment avec ac. minéraux concentrés. Par l'action de SO^4H^2, concentré par exemple, il y a formation de thiazine.



Exemple : On dissout 20 p. d'oxynaphtindophénolthiosulfo obtenu par oxydation de *p*.-aminodiméthylanilinethiosulfo en présence de **1. 2. 5** aminonaphtolsulfo dans 100 p. de SO^4H^2 concentré. On chauffe à 80° C. jusqu'à ce que la coloration ait passé du jaune au vert. On verse dans de l'eau glacée, filtre et lave. Ce colorant teint la laine chromée en bleu pur.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE. — **Préparation, sur la fibre végétale, des laques tanno-antimoniques solides de couleurs polyazoïques et safranines basiques** (*Meister*) (D. P. 95718, 1er oct. 96-24 nov. 97).

Il s'agit de la préparation sur la fibre même des laques tanno-antimoniques des safranines basiques et des couleurs polyazoïques basiques dérivant d'une base ammonium, de l'aminobenzylamine ou de ses dérivés, d'après l'un des procédés suivants :

a) On teint les couleurs polyazoïques et safranines basiques sur bain de sel ou de sulfate de soude avec addition d'un sel d'antimoine ; puis, dans le même bain, on achève par un traitement au tannin.

b) On teint les couleurs indiquées ci-dessus sur bain de sel marin ou de sulfate de soude et l'on produit la formation des laques par un traitement ultérieur avec un sel d'antimoine et du tannin, soit dans le même bain, soit dans des bains différents, les deux ingrédients étant employés successivement ou simultanément.

Exemples : Voy. cette *Revue*, I, p. 262.

Le procédé s'applique spécialement aux couleurs JANUS *très basiques de la même maison.*

Procédé de chloruration de la laine (*Meister*) (D. P. 25719, 19 fév. 97-24 nov. 97). Voy. *R. M. C.*, I, p. 405, B. F. 267004.

Revendications. — Procédé de chloruration de la laine consistant à traiter la laine non travaillée ou les tissus ou filés de laine, à l'état sec ou à l'état humide, par du chlore gazeux pur ou dilué avec de l'air, de façon que la quantité de chlore qui correspond à 1 k. de laine soit au plus de 25 lit. sous pression normale. Le procédé s'applique également aux tissus de laine humides imprimés avec la solution d'un corps s'humectant difficilement et aux tissus de laine secs que l'on a imprimés auparavant avec la solution d'un corps hygroscopique.

On sait que la laine, qui a subi un traitement au chlore, présente un brillant soyeux et une affinité plus prononcée pour les colorants. Le procédé ci-dessus, qui n'est pas sans présenter quelques difficultés techniques, permet de produire, sur laine, les mêmes effets variés que l'on a obtenus par la mercerisation du coton ; c'est surtout l'application en impression qui présente un intérêt particulier.

IMPRESSION. — **Fixation de colorants azoïques directs dans l'impression** [*Gernhardt*] (D. P. 25826, 3 janv. 96-8 déc. 97).

Parmi les réactions diverses des colles d'origine animale avec les sels inorganiques, celle qui se produit avec les aluminates présente un intérêt particulier. Les colles en général donnent avec ces sels des précipités d'une insolubilité parfaite qui permet de fixer d'une manière solide bien des colorants qui, jusqu'ici, ne pouvaient pas être fixés du tout ou d'une façon très imparfaite. Ces précipités ne se produisent pas quand on opère sur des solutions étendues ; il faut presque toujours avoir recours à des solutions concentrées; cette propriété peut être utilisée dans l'impression, car il suffira d'opérer d'abord sur des quantités d'aluminate et de colle telles que ces corps soient pour ainsi dire en solution étendue, et alors le précipité ne se produira que par un vaporisage ultérieur qui ramène aux conditions d'une solution concentrée. Les couleurs ainsi fixées sont solides au lavage et au savonnage.

Ex. : Solution d'adragante 1/5	500 gr.
Colorant, p. ex. benzopurpurine 4° B.	25-40 —
Huile pour rouge turc	65 —
Aluminate de soude, 20° B.	250 —
Colle 1/3	150 —

Ce procédé ne présente pas d'avantages sur la fixation à l'albumine, les nuances obtenues n'étant aucunement plus solides.

Production de couleurs grand teint sur la fibre par l'action de l'acide nitreux à l'état naissant sur les phénols et les ac. oxycarboliques, sous l'influence de la chaleur [*Meister*] (D. P. 29096, 6 juin 97-28 fév. 98).

Le procédé consiste à mélanger le phénol ou l'ac. oxycarbolique dissous avec 1 mol. de nitrite de soude et un agent capable de mettre en liberté l'ac. nitreux du nitrite par un vaporisage ultérieur, comme par exemple le chlorhydrate d'ammoniaque, l'oxalate d'ammoniaque, l'oxalate de méthyle ou l'acétine ; si le phénol est de nature assez acide pour décomposer le nitrite à la température ordinaire, on l'emploie sous forme de sel d'ammoniaque, et dans ce cas on pourra se passer de l'addition du chlorhydrate d'ammoniaque, etc.

On imprègne les tissus à froid avec cette solution ou l'on imprime la solution convenablement épaissie, puis on sèche et on vaporise. Le vaporisage a pour effet de dissocier les sels d'ammoniaque ou éthers employés, l'acide correspondant met en liberté l'ac. nitreux qui oxyde et nitrose le phénol, etc., en produisant finalement des couleurs grand teint. On peut obtenir des nuances variées en additionnant un sel métallique qui est sans action à froid, comme par exemple le ferrocyanure de potassium, les chromates neutres et les acétates basiques ou neutres, de même qu'on peut fixer simultanément des extraits et des colorants basiques.

On arrive à des résultats semblables en plaquant les tissus avec le phénol et en imprimant ensuite un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de nitrite et en vaporisant; les nuances ainsi obtenues peuvent être modifiées par l'action des sels de fer ou de chrome ou des diazoïques usuels.

Exemple : Pour un brun bistre foncé on emploie :

Résorcine	120 gr.
Nitrite	138 —
Chlorhydrate d'ammoniaque	106 —

Avec le pyrogallol on obtient un brun jaunâtre.

Acide gallique	170 gr.
Ammoniaque	15 —
Nitrite de soude	138 —

donnent un brun rougeâtre.

Ce procédé rappelle quelque peu le procédé Gaessler, qui a été breveté il y a une quinzaine d'années ; il est vrai que les nuances obtenues sont belles, mais la solidité au lavage et à la lumière laisse beaucoup à désirer.

Procédé d'enlevage blanc et coloré sur rouge de paranitraniline ou autres colorants insolubles [*Meister, Lucius et Brüning*] (D. P. 25827, 5 avril 96-8 déc. 97).

Revendication. — Procédé d'enlevage pour colorants azoïques insolubles produits sur la fibre même, comme le rouge de paranitraniline, consistant à imprimer des rongeants contenant un dissolvant pour la couleur en question et comme réducteur un sel stanneux. La réduction et la fixation s'opèrent par vaporisage.

Voy. l'article de M. Schmid. *R. M. C.*, I, p. 351.

BREVETS ANGLAIS

BREVETS ACCEPTÉS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

MINÉRAUX. — **Perfectionn. aux appareils employés pour l'électrolyse, plus spécialement destinés à l'électrolyse de $ZnCl^2$** [*Hurter et United Alkali C°*] (E. P. 28764, 15 déc. 96-30 oct. 97).

Les figures 69 à 73 représentent un appareil destiné à l'électrolyse de sels de métaux facilement fusibles, que l'on sépare des cathodes en utilisant leur fusibilité.

Les cuves sont en bois ou en ardoise; on les forme en unissant un certain nombre de cadres reliés comme le montre la figure 70. Les cadres sont séparés par des diaphragmes.

Les cathodes sont formées par des cylindres en fer terminés à la partie inférieure par une demi-sphère. Ces cylindres sont disposés entre les diaphragmes et peuvent tourner sur eux-mêmes, p. ex. au moyen de la disposition indiquée par la figure 73. Les anodes sont en charbon et Cl se dégage à la partie supérieure des compartiments anodaux. Le liquide à

électrolyser circule dans les compartiments. La fig. 72 est la section horizontale d'une cuve; la fig. 71 un cadre avec les anodes; la fig. 69 avec les cathodes. La cuve représentée par 72 se compose de 7 cadres, 4 à anodes $A_1A_2A_3A_4$, les autres $B_1B_2B_3$ à cathodes. Elles sont séparées par les diaphragmes C en parchemin, en nitroparchemin ou en feuilles minces de porcelaine poreuse. La cuve se termine par les plaques DD. Chaque cadre A contient des tiges de carbone EE réunies électriquement au bloc de plomb F. Les différents blocs reçoivent par *g* un courant électrique convenable. Le Cl dégagé se recueille dans les

Fig. 69. Fig. 70. Fig. 71.

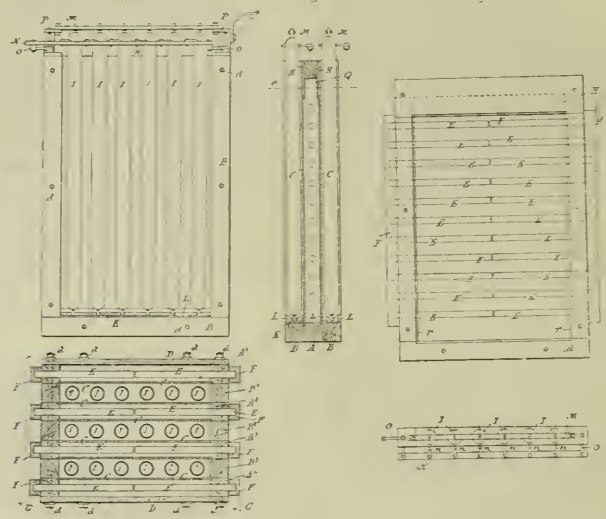


Fig. 72. Fig. 73.

espaces Q. Quand le dépôt de zinc sur les cylindres de fer est suffisamment épais, on les plonge, après les avoir lavés et séchés, dans un bain de zinc fondu, où ils se débarrassent de leur dépôt.

Perfectionn. à la préparation du chlore *Hunt et Watson*] (E. P. 29066, 18 déc. 96-4 déc. 97).

On prépare Cl par électrolyse de solutions de protochlorure de fer obtenues comme résidus dans l'action de HCl sur Fe dans certains procédés. Dans un vase poreux contenant une sol. concentrée de NaCl, on dispose un charbon qui constitue l'anode.

Ce vase poreux se trouve dans un récipient renfermant une solution de $FeCl^2$ de densité 1,4 et qui ne doit pas baisser au-dessous de 1,25. Cl se dégage à l'anode, on le dirige dans des chambres renfer-

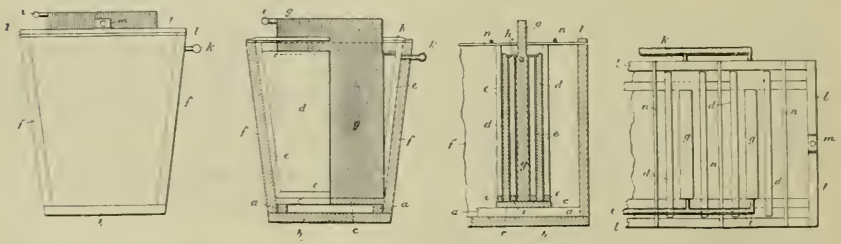


Fig. 74. Fig. 75. Fig. 76. Fig. 77.

mant de la chaux vive (!) pour obtenir du chlorure de chaux.

Les figures 74 et 75 représentent l'élévation et la section transversale des cuves employées. Le nombre de compartiments poreux dépend de la force du courant : on en dispose un pour chaque 40 ampères. Les lames de charbon *g* sont comprises entre des plaques poreuses *d*. Les joints sont faits de goudron. La cuve peut être en métal; quand elle est en bois, comme dans la figure 76, on plonge des lames de fer *l* dans la solution de $FeCl^2$. Ces lames sont réunies par *m* ou par un conducteur en cuivre aux anodes de la cuve précédente, les bandes de fer de la dernière cuve étant réunies au pôle négatif d'une dynamo. Le pôle positif de cette dynamo communique avec les anodes de la première cuve. Les sommets des compartiments anodaux sont recouverts de calottes en plomb *h*, le Cl recueilli sort par K (fig. 77).

Perfectionn. aux appareils pour la concentration de H^2SO^4 et autres liquides *Th. G. Webb*[1] (E. P. 2988¼, 29 déc. 96-4 déc. 97).

gradins à l'intérieur d'une chambre chauffée.

Les combustibles employés jusqu'ici pour produire la chaleur nécessaire (houille, coke, gaz de houille) sont coûteux; ils donnent beaucoup de poussières et ne sont pas rapides.

Dans ce perfectionn., on propose l'emploi du gaz à l'eau et l'on effectue la combustion à la partie inférieure de l'appareil au lieu de produire la chaleur à la partie supérieure.

Les figures 78 et 79 sont les sections suivant AA et BB de la figure 82, la figure 80 présente une vue et la figure 81 une section selon la droite CC de la figure 78. Les figures 82, 83, 84 montrent les coupes suivant DD, EE, FF dans la figure 79.

On pratique à la partie inférieure de la chambre a des ouvertures *b* communiquant avec le côté des chambres à combustion *c*. La quantité d'eau admise et le tuyau *g* au générateur *h* (fig. 78 et 81).

Du côté des chambres *a* combustion *c* se trouve une ouverture *i* (fig. 792) couverte par une coulisse *k* qui permet d'entrer pour faire les observations ou pour les nettoyages.

Dans chaque carneau *d* aboutit un canal *l*, contrôlé par les tiroirs *m*, et qui approvisionne les chambres à combustion avec de l'air qui se mélange avec le gaz à l'eau en *x* (fig. 79) et produit la combustion. Les gaz chauds passent par les ouvertures *b* dans les chambres *a*. Les portes *n* permettent de déplacer les produits de la combustion dans *f*, *f*.

La soupape *e* permet de contrôler la concentration de l'acide, et de maintenir la température uniforme, ce qui facilite la concentration des différents acides et évite la casse des récipients, provoquée par les surchauffes ou un chauffage irrégulier.

Ces perfect. se rapportent aux procédés continus dans le genre de la E. P. 2349[91] de l'inventeur où l'acide passe dans une série de récipients disposés en

Fig. 79.

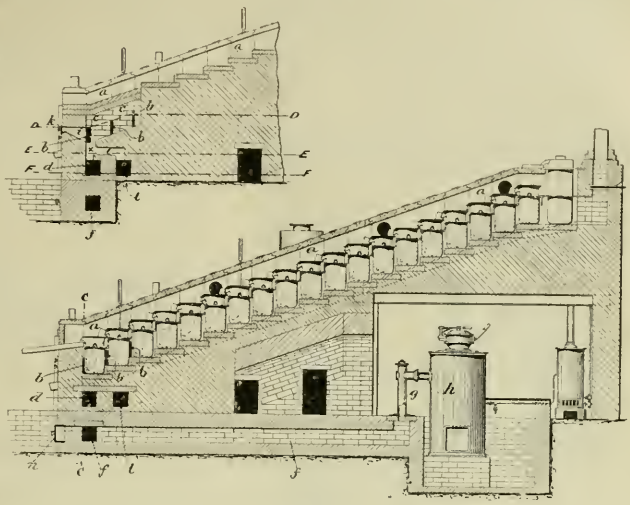


Fig. 78.

dans les carneaux *d* se contrôle au moyen des soupapes *e* (fig. 81) qui communiquent par les conduites *f*

Fig. 80.

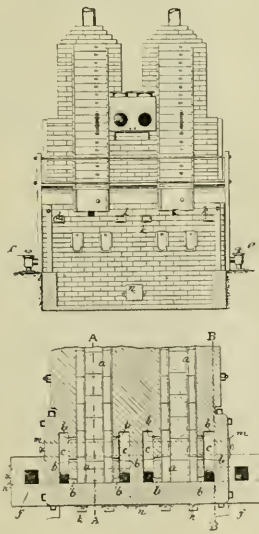


Fig. 81.

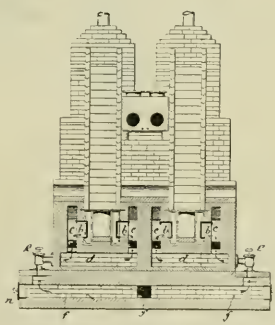


Fig. 83.

Fig. 84.

Fig. 82.

Cette méthode économise beaucoup de travail et de combustible.

Perfectionn. aux méthodes pour concentrer l'ac. sulfurique (*Howard, Boston*) E. P. 1762, 22 janv.-4 déc. 97).

L'invention consiste à régler automatiquement l'écoulement d'acide à travers l'appareil en utilisant la densité variable des portions qui distillent pendant la concentration. On obtient ainsi un produit de concentration uniforme. La fig. 86 est une vue de côté de l'appareil, les fig. 86 et 87 la section et la vue des récipients d'approvisionnements et de ceux qui reçoivent les liquides distillés, accompagnés d'un appareil enregistreur. La figure 88 représente une soupape du réservoir d'alimentation et la figure 89 la section verticale agrandie d'une cornue déjà figurée en 85. Un récipient *a* en plomb contient la provision d'acide qui s'écoule par *b* au cylindre *c* divisé par une paroi horizontale en deux chambres *d* et *e* communiquant par les ouvertures *ff*. Ces ouvertures sont contrôlées par les soupapes coniques *g* (fig. 88) en Pb et à volonté recouvertes de Pt ainsi que les supports *hh*. Les soupapes sont reliées au moyen d'une tige à un levier *i* mobile autour du point *j*.

Le compartiment supérieur est toujours rempli d'acide; il passe en *e* d'où il s'écoule par *m* aux cornues *ll* où il se concentre. Ces cornues sont recouvertes d'un dôme S refroidi par un courant d'eau et reposant dans une jointure hydraulique par où s'échappent les produits qui distillent. Ceux-ci arrivent

Fig. 86.

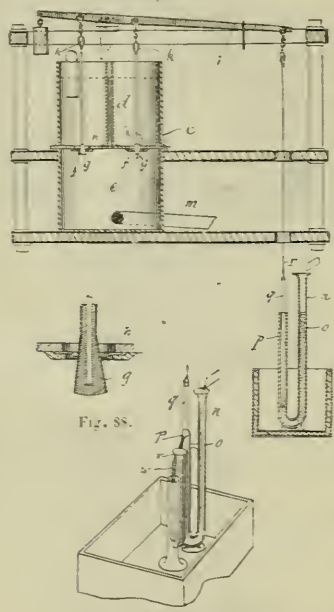


Fig. 85.

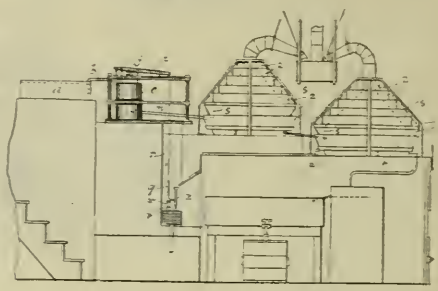


Fig. 88.

Fig. 87.

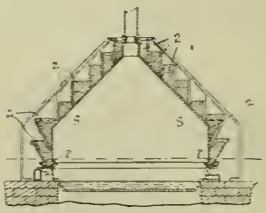


Fig. 89.

en *n*, tube en forme de U. Dans une branche (fig. 86) plonge une tige *p* terminée par un flotteur *q* et qui communique par un fil *r* à une extrémité du levier *i*. Quand la densité de l'acide augmente, *q* soulève la tige *p* et les soupapes *gg* ouvrent le passage à une portion d'acide à concentrer qui s'écoule dans les cornues. Ce réglage est très sensible puisqu'une variation de 1° B. dans l'acide qui se concentre correspond à un changement de 10 à 15° B. dans l'acide qui distille. Par une ouverture dans *n*, l'acide passe dans le vase *s* où l'on peut mesurer sa densité.

Perfectionn. à la préparation du blanc de plomb *T. C. Sanderson* (E. P. 6324, 10 mars 97-22 anv. 98).

On prépare du blanc de plomb de densité élevée en faisant arriver CO^2 dans une solution de sel basique de plomb en présence des précipités formés dans les opérations antérieures.

ORGANIQUES. — **Perfectionn. à la prépar. du guaïacol** (*Kalle*) E. P. 7233, 19 mars 97-20 janvier 98).

La décomposition de l'o.-anisidine diazotée donne du guaïacol pur sans produits secondaires (combinaison de diazoanisidine et guaïacol) lorsque l'on fait arriver la solution diazoïque dans une solution d'acide sulfurique étendu chauffée à au moins 135° C.; le guaïacol formé distille avec l'eau et échappe ainsi à l'action ultérieure de la diazoanisidine. Ex. : On diazote 62 k. o.-anisidine dissous dans 400 k. eau glacée et 140 k. acide sulfurique à 50 % H^2SO^4 avec une solution de 34 k. 5 de nitrite de soude dans 100 l. d'eau. On introduit lentement la sol. diazoïque dans une cornue contenant 300 l. d'eau, 550 k. d'ac. sulfurique, 400 k. de sulfate de soude, la température étant maintenue à 135-140° C. Le guaïacol formé distille avec l'eau. On l'extrait, par exemple, à l'éther, après l'avoir séparé de la solution distillée au moyen de sel. La solution est

séchée, puis on évapore le dissolvant. Le guaïacol peut être purifié par distillation à 200° C.

On obtient une masse cristalline fondant à 30° C.

Perfectionn. à la prépar. des ac. uriques alcoylés *Boehringer* (E. P. 7341, 20 mars 97-5 fév. 98).

On fait agir sur les sels alcalins de l'ac. urique ou de ses dérivés alcoylés inférieurs les éthers des acides de grande conductibilité électrique à la place des éthers halogénés employés dans E. P. 10005[97].

Proc. de prépar. de nouveaux composés d'aldéhyde formique avec les sucres [*Appermann et Gehd*] (E. P. 6653, 18 mars 97-22 janv. 98).

Par l'action de la formaldéhyde ou de son polymère, le trioxyméthylène, sur les sucres (saccharose, lactose) en présence de sels haloïdes alcalins (chlorures, bromures, iodures alcalins) ou de bitartrate de K, on obtient des composés employés en thérapeutique. Ces combinaisons $C^{12}H^{21}O^{10}$, $CH^2O + Aq$ sont des sirops épais, sol. dans l'eau, se décomposant déjà à 50-60° C. en aldéhyde formique et sucre. En présence de sels, ils sont stables jusqu'à 70-80° C.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Prépar. de nouveaux colorants polyazoïques au moyen des aminonaphtolsulfoniques H et G** [*Claus, Rée et Marchlewski*] (E. P. 4369, 18 fév. 97-22 janv. 98).

Les nouveaux colorants directs sont analogues à ceux déjà décrits dans les E. P. 18020[96] et 26210[96] (Voy. *R. M. C.*, I, p. 290 et 396). Pour les préparer on emploie comme produits intermédiaires les composés aminoazoïques obtenus :

a En combinant une molécule d'ac. γ (ou G) aminonaphtolsulfonique avec une seconde molécule de cet acide ou une mol. d'ac. aminonaphtoldisulfonique **1.8.3.6.** (ac. H) en solution alcaline;

b En solution acide;

c En combinant une mol. d'ac. H diazoté avec une seconde mol. de cet acide ou avec une mol. d'ac. γ-aminonaphtolsulfonique en solution acide.

Ces produits intermédiaires se préparent comme dans les brevets antérieurs; ils servent à obtenir les composés tétrakisazoïques des types suivants :

$$P\left\langle\begin{matrix}G-H\\G-H\end{matrix}\right. \qquad P\left\langle\begin{matrix}G-H-H\\R\end{matrix}\right. \qquad P\left\langle\begin{matrix}G-H-N\\R\end{matrix}\right.$$

où P = paradiamine tétrazotée;
G = ac. γ-aminonaphtolsulfonique;
H = ac. γ aminonaphtolsulfonique ou aminonaphtoldisulfonique **1.8.3.6**;
R = métadiamine ou naphtylamines, naphtols ou leurs dérivés sulfonés;
N = ac. naphtylamine ou naphtolsulfonique.

Les colorants teignent le coton mordancé en bleu noir, bleu rougeâtre, noir bleu, noir brun. Ainsi en unissant en solution alcaline une molécule de tétrazoditolyle à deux molécules d'ac. γ-azo-ac. γ (sol. alcaline), on obtient une couleur bleu noir; l'ac. H donne un bleu rouge.

Prépar. d'alcoylaminonaphtoldisulfonique 1.8.3.5. et colorants azoïques dérivés [*Leonardt*] (E. P. 7213, 19 mars 97-22 janv. 98).

L'aminonaphtoldisulfonique **1.8.3.5** préparé par sulfonation de l'ac. monosulfoné en **3** (E. P. 19253[95]) donne, après alcoylation du groupe amino, un composé dont les colorants azoïques sont de nuances encore plus jolies et plus intenses.

On dissout 3 k. d'aminonaphtoldisulfo dans 15 l. d'eau et 0,5 k. Na^2CO^3; on ajoute 10 l. d'alcool et 1 l. 5 de bromure d'éthyle et chauffe, en vase clos, pendant 12 h., à 90° C. Après refroidissement, on acidule avec HCl, puis distille l'alcool et le bromure d'éthyle en excès.

L'acide alcoylé : OH NHC^2H^5

SO^3H

HO^3S

cristallise dans la solution concentrée. Il est plus soluble que l'acide non éthylé et se précipite difficilement par le sel. Chauffé avec de l'acide sulfurique dilué, il perd le groupe sulfonique en **5**.

Les colorants les plus intéressants se préparent en combinant, en solution alcaline, une molécule du nouvel acide avec une mol. d'un diazoïque ou une demi-molécule d'un tétrazoïque.

On obtient les couleurs suivantes :

Diazobenzène	Bordeaux foncé.
α-diazonaphtalène	Bleu foncé.
Diazoazobenzène	Noir verdâtre.
Ac. α-diazoazonaphtalènesulfo.	Noir verdâtre.
— tétrazodiphényle	Bleus verdâtres.
— tétrazoditolyle	
— tétrazodianisol	
2 mol. de *p.*-nitrodiazobenzène.	Noir intense.
1 mol. *p.*-nitrodiazobenzène et 1 mol. α-diazonaphtalène	Bleu foncé.
Dianisidine-azo-ac. salicylique	Vert.

Prépar. de dérivés de diazosafranines [*Cassella*] (E. P. 7337, 20 mars 97-5 fév. 98). Voy. *R. M. C.*, I, p. 261; B. F., 265438.

Prépar. de mat. col. monoazoïques bleues [*Bayer*] (E. P. 8188, 30 mars 97-5 fév. 98).

On obtient des colorants bleus solides aux acides, aux alcalis et à la lumière, en combinant une molécule du diazoïque d'un ac. périamidonaphtolsulfonique à une mol. de **1.8** alcoyl ou alphylnaphtylamine sulfonique : SO^3H NHR

Ex. : On diazote 34 k. 9 de **1.8** aminonaphtol **3.6** disulfo (ac. H) et verse la pâte du diazoïque dans 1 500 l. d'eau contenant 30 k. de **1.8** phénylaminonaphtalène sulfonique et 40 k. d'acétate de sodium. On remue pendant 4 h., on filtre alors la mat. col. qui s'est précipitée et sèche. Elle teint en bleu la laine, sur b. ac..

SAFRANINES. — **Prépar. de nouveaux dérivés des safranines** [*Meister*] (E. P. 7329, 20 mars 97-5 fév. 98). Voy. B. F. 265250, *R. M. C.*, I, p. 230.

Prépar. de colorants genre safranines [*Meister*] (E. P. 8383, 1er avril 97-5 fév. 98). Voy. *R. M. C.*, I, p. 26; add. B. F. 265250 et p. 392, add. D. P. 94855.

COULEURS DIVERSES. — **Prépar. de nouveaux colorants directs** [*Vidal*] (E. P. 6694, 10 mars 97-5 fév. 98). Voy. B. F. 264867, *R. M. C.*, I, p. 231.

Colorants soufrés [*Vidal*] (E. P. 5690, 3 mars 97-12 fév. 98). Voy. *R. M. C.*, I, p. 231, add. B. F. 231188.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Colorants dérivés des produits carboxylés aminés et phé-**

noliques du triphénylméthane du (E. P. 5535 *Vidal* (E. P. 5689, 3 mars 97-12 fév. 98). Voy. B. F. 264512, *R. M. C.*, I, p. 231.

Nouveaux produits carboxylés dérivés de composés aminés et phénoliques du triphénylméthane (*Vidal* (E. P. 5535, 2 mars 97-22 janv. 98). Voy. B. F. 264384, *R. M. C.*, I, p. 231.

Perfect. à la prépar. des éthers des rhodamines ou anisolines (*Monnet* (E. P. 8175, 30 mars 97-5 fév. 98).

Monnet, qui découvrit les anisolines en 1891, pensait obtenir le sel de potassium des rhodamines par l'action de la potasse sur les solutions aqueuses de ces rhodamines. Mais ces sels de K sont dissociés par l'eau avec une facilité remarquable, en KOH et base des rhodamines; aussi le produit précipité en présence d'eau ne contenait qu'une faible quantité de sel de K.

D'après le présent brevet, on peut préparer ces sels de K (ou les autres sels alcalins) par l'action des bases métalliques sur les solutions des bases des rhodamines (par ex. dans l'alcool) où la dissociation des sels de K n'a pas lieu. Les sels ainsi préparés, ou plutôt leurs solutions, se convertissent facilement en anisolines quand on les chauffe avec les alcoylhalogènes à la température du b.-m., ou même à une température inférieure. Cette nouvelle méthode est surtout avantageuse pour la conversion des rhodamines comme la diéthylrhodamine symétrique dont les bases libres sont difficilement solubles dans l'alcool et dont les sels de K se dissolvent facilement dans l'alcool.

Le procédé peut s'appliquer à toutes les rhodamines di et tétraalcoylées de la série phtalique ou succinique.

Ex. : 5 k. de base de la diéthylrhodamine sont mis en suspension dans 50 k. d'alcool contenant 700 gr. de potasse (KOH) ou une quantité équivalente d'un autre alcali; on ajoute 5 k. de chlorure d'éthyle et chauffe dans un autoclave à la température du b.-m. pendant environ 2 h. On traite le produit de la réaction comme d'ordinaire.

Les procès récents de Londres (R. M. C., I, p. 15, 63 et 273) *ajoutent une grande importance à l'intérêt théorique et pratique de ce brevet.*

ANTHRACÈNE. — **Préparation d'alizarine en blocs** (*Badische*) (E. P. 21398, 17 sept. 97-12 fév. 98).

Séchée seule, l'alizarine perd ses propriétés tinctoriales, et jusqu'ici on a préparé l'alizarine en morceaux en ajoutant à la pâte du chlorure de sodium, de la glycérine, de l'amidon, etc. (D. P. : 36289, 38454 et 81230).

On obtient un gâteau que l'on peut facilement sécher à 55° C. en ajoutant à une pâte diluée d'alizarine de la silice sous la forme de tripoli, de terre d'infusoires (Kieselguhr), de terre de pipe, etc. Le produit, dont la teneur peut s'abaisser jusqu'à 10 % d'alizarine, se réduit facilement en poudre fine.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT. — **Perfectionn. à la méthode et aux appareils à blanchir et à laver les pièces de tissus** (*W. et H. Hadfield et J. Summer*) (E. P. 29645, 24 déc. 96-27 nov. 97).

Ce procédé consiste à soumettre les tissus à leur sortie du kier à un lavage puis à un bain chimique (chlorures décolorants).

Fig. 90.

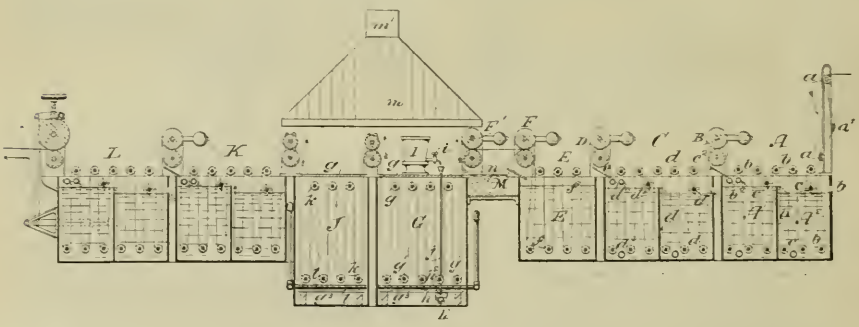


Fig. 91.

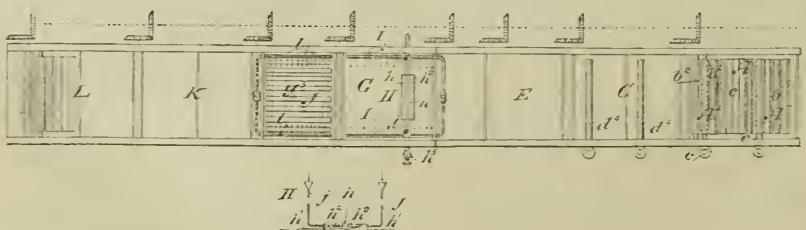


Fig. 92.

On les soumet ensuite dans une chambre convenable (G) à l'action d'ac. acétique et de vapeur d'eau, puis dans une autre chambre (J) à l'action de la vapeur d'eau seule. On termine par un lavage avec ou sans traitement par un bain acide faible.

L'appareil se trouve représenté en section et en plan par les figures 90 et 91.

Le tissu sortant du kier arrive en *a* et traverse l'appareil comme les flèches l'indiquent. La citerne A, comme les suivantes C, K, L, est divisée en deux compartiments A^1A^2, dans l'un desquels, A^1, arrive l'eau. Des batteurs mobiles *c'c'* sont distribués dans les différentes cuves. Avant de passer de A dans la cuve voisine, le tissu est exprimé entre les rouleaux B et H subit la même opération avant son entrée dans les autres cuves. Dans D la fibre subit un lavage à chaud. E renferme une solution de chlorure de chaux, et Cl est libéré dans la chambre G par un peu d'ac. acétique emmagasiné en I et introduit par *ij* (voir fig. 92). Cet acide rend aussi soluble la chaux précipitée sur le tissu. Au lieu d'introduire l'ac. acétique dans G, on peut passer les pièces dans une solution diluée d'ac. acétique disposée en M entre la cuve E et la chambre G.

Fig. 93.

Après la chambre à vaporisage J, le tissu est lavé à l'eau froide dans KL; on peut intercaler un bain acide entre ces deux cuves.

Procédé perfectionné pour laver les tissus textiles [*Hirtzel et Kuhlmann*] (E. P. 22870, 5 oct.-6 nov. 97).

Les auteurs ont imaginé un « laveur pneumatique » dont la figure 93 représente la coupe. C'est un réservoir conique A soutenu à la partie inférieure d'une tige. A l'intérieur de A se trouvent de petits récipients *ccc* qui forment des chambres à air. Le laveur pneumatique est alternativement abaissé et levé dans l'eau qui renferme le linge à laver.

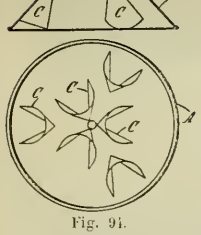


Fig. 94.

Perfectionn. aux traitements de la soie pour la teinture et le blanchiment [*Spindler et Göhring*] (E. P. 28115, 29 nov. 97-1er janv. 98).

Cette invention consiste à traiter la soie (chape, bourrette, etc.), par un bain décolorant qui, tout en détruisant les mat. col. analogues à la chlorophylle, laisse la sericine et la fibroïne intactes. On prépare le bain en ajoutant, à une solution de peroxydes (60 p. solution à 30 %) de l'alcool (40 p.) ou un autre produit (aldéhyde, acétone, etc.) qui ne dissout pas la sericine de la fibre. On introduit la substance fibreuse dans le bain précédent et l'on chauffe à une température et pendant un temps qui dépendent de la qualité de la soie.

MORDANÇAGE. — **Procédé de mordançage au chrome et de teinture des fibres animales** [*O. P. Amend*] (E. P. 30038, 18 déc. 97-29 janv. 98).

Le procédé de mordançage consiste à traiter la fibre pendant une demi-heure par une solution d'ac. chromique libre (0,05 à 0,00033 de CrO^3), en l'absence de substances réductrices et à basse température (au-dessous de 54° C.), pour fixer CrO^3 et *éviter l'oxydation de la fibre*. On traite ensuite par une substance réductrice (SO^2, H^2S, $FeSO^4$, Cu^2Cl^2, ac. formique et lactique).

On peut aussi employer comme substances réductrices des composés dont l'oxydation donne naissance à un colorant. Par exemple, une solution d'aniline (0,01 %) à 80° C. teindra la laine mordancée à l'ac. chromique en noir.

Dans le brevet 30039 (même date) le procédé décrit est presque le même que dans le précédent, et pourrait être appliqué aux fibres animales, en particulier à la laine, *non dégraissées*. On traite cependant au préalable les matières fibreuses par une solution acide diluée (0,1 % ac. oxalique) à 34° C. On passe alors dans le bain contenant 0,0003 de CrO^3, ou bien on ajoute celui-ci au premier bain; après une demi-heure on introduit l'agent réducteur (par ex. 0,2 % $NaHSO^3$) et on lave la laine après une autre demi-heure, de préférence avec une solution légèrement alcaline (0,133 % Na^2CO^3) pour neutraliser les acides qui pourraient avoir une influence nuisible dans la suite du traitement.

TEINTURE. — **Production de teintures solides sur la fibre au moyen de colorants substantifs aminés et de diazoïques** [*Cassella*] (E. P. 5122, 25 fév. 97-8 janv. 98). Voy. B. F. 264364 [*C.*] et 267406 [*By*], *R. M. C.*, I, p. 263 et 404.

Procédé de teinture en laques solides de tannin-antimoine avec les colorants polyazoïques et azoïques de safranines sur fibres végétales [*Meister*] (E. P. 5259, 26 fév. 97-15 janv. 98). Voy. B. F. 264692, *R. M. C.*, I, p. 262).

Application des phénols, amines, etc., comme substitut complet ou partiel du savon dans le lavage, le dégommage, etc. [*Soc. Neue Augsburger Kattunfabrik*] (E. P. 6498, 12 mars 97-22 janv. 98). Voy. *R. M. C.*, I, p. 200, B. F. 263814.

Perfection. à la teinture de certaines couleurs sur fibres végétales, filés ou tissus, par l'emploi de silicate de soude [*Gatty et C°*] (E. P. 7041, 18 mars 97-8 janv. 98).

On améliore la *solidité aux acides* des couleurs fixées sur les fibres végétales au moyen d'oxydes ou de sels de fer ou de chrome, employés ensemble ou séparément, en soumettant les matières fibreuses sur lesquelles on a déjà fixé les oxydes précédents à l'action d'une solution de silicate. On opère presque à l'ébullition et prolonge l'immersion pendant 15' dans une solution de silicate de soude marquant 2° Tw.

Perfectionn. aux appareils pour la teinture, le blanchiment, etc., des filés sur bobines [*W. Beaumont*] (E. P. 27690, 25 nov. 97-1er janv. 98).

Cet appareil est représenté par la figure 95, les figures 96 et 97 montrent quelques détails. La cuve 2 où s'effectue les opérations contient une plaque

perforée 6, dont le plan est dessiné figure 95. Cette plaque est fixée à une poignée 7, qui permet de la déplacer; elle repose sur 8. La tubulure 9 fait communiquer la partie inférieure de la cuve avec la pompe destinée à faire circuler le liquide de la partie inférieure à la partie supérieure de 2 par 11 et 12.

On maintient le liquide à la température nécessaire, au moyen d'un jet de vapeur amené par la tubulure 13 et qui vient se briser contre une plaque perforée 14. Les filés sont enroulés sur des tubes perforés 17, fixés sur la plaque 6. Quand ce plateau est garni, on remplit le récipient de liquide chaud (solution pour blanchir, solution de mat. col., etc.). On place le couvercle 3 (fig. 96) et les écrous 4 qui le maintiennent. La pompe est alors mise en mouvement; un vide partiel se produit à la partie inférieure et oblige le liquide à traverser les tubes. On continue jusqu'à ce que la teinture ou le blanchiment soit terminé.

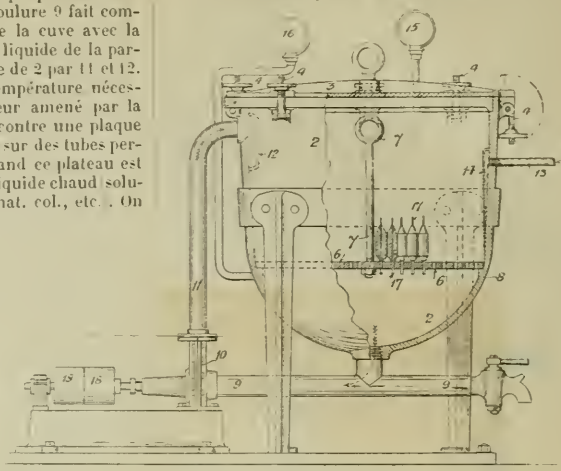


Fig. 95.

Fig. 98.

Fig. 96.

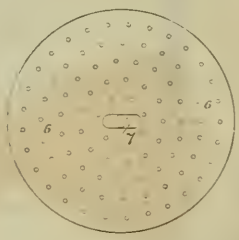


Fig. 97.

Même objet (*C. Kœnig, St-Pétersbourg*) (E. P. 9011, 8 avr. 97-15 janv. 98).

Le principe de l'appareil représenté par la figure 98 est le même que dans le brevet précédent. La fibre est enroulée sur des tubes ou bobines perforées *b*, que l'on dispose sur un cylindre perforé *a* qui communique inférieurement avec un récipient *g*, renfermant le liquide soumis à une pression pour le forcer à traverser la bobine. On peut aussi disposer les bobines dans le liquide à teindre ou à blanchir et faire le vide dans *g*, ou mieux encore combiner les deux dispositifs et faire circuler le liquide dans les deux sens. Le cylindre perforé *a* sert à distribuer le liquide d'une manière uniforme.

Procédé perfectionné et appareil pour recouvrir les articles avec une couche superficielle de celluloïd ou substance analogue (*A. Popé*) (E. P. 22416, 30 sept.-11 déc. 97).

CORRESPONDANCE

5. — Un de nos abonnés nous demande, pour l'impression à la main, sur laine, un bon *Noir d'impression* qui, tout en présentant une coloration intense, puisse conserver sa netteté sous l'application d'autres couleurs. Les laques obtenues avec les noirs diamine et autres similaires donnent bien la netteté, mais ne sont pas assez noirs.

AVIS

COPIE « IN EXTENSO » DES BREVETS

Les demandes de plus en plus nombreuses que nous recevons chaque jour nous ont obligé à confier ce service à une personne spéciale à qui nos lecteurs et abonnés pourront s'adresser directement.

C'est M. Bacri, ingénieur, 64, boulevard de Belleville à Paris.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur d'alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

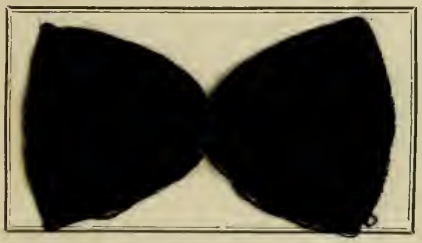
N° 16. Tome II. 1er avril 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° IV.

N. Indigo naturel. A. Indigo artificiel B. A. S. F.

N° 23. — Les deux échantillons ont été exposés simultanément à la lumière du 28 février au 28 mars 1898.

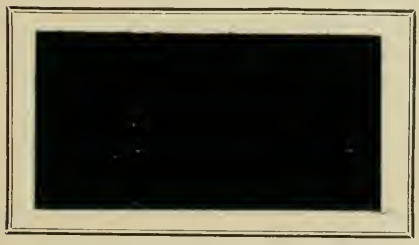
N° 24. — Les deux échantillons ont été traités par la lessive de soude bouillante et de même concentration



N° 25. — **Bleu indol** (2,5 °/o).

N° 26. — **Bleu indol** traité par la lessive de soude bouillante.

(*Actiengesellschaft de Berlin.*)



N° 27. — **Benzovert B B** sur coton (4 °/o).

N° 28. — **Bleu corsé** sur laine (1 °/o).

(*Farbenfabriken vorm. F. Bayer.*)

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 17. — Tome II — 1er mai 1898

181

LES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION EN 1897 (1)

Par M. A. BUNTROCK.

Nous suivrons dans cette étude, concernant les innovations et les perfectionnements dans la teinture et dans l'impression, les divisions et subdivisions suivantes :

I. La *laine*. Opérations préliminaires.
  1°) Production d'un éclat soyeux sur laine.
  2°) Le mordançage de la laine.
II. La *soie*. Opérations préliminaires.
  1°) Le blanchiment de la soie.
  2°) Procédés pour charger la soie.
III. Le *coton*. Opérations préliminaires.
  1°) Le blanchiment du coton.
  2°) Production d'un éclat soyeux sur coton.
  3°) Le mordançage du coton.
IV. La teinture de la laine.
V. La teinture de la soie.
VI. La teinture du coton.
VII. La teinture sur fibres mixtes.
VIII. L'impression.

I. — LAINE. OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES.

L'année 1897 ne nous a apporté aucune innovation remarquable concernant le blanchiment de la laine.

1° Production d'un éclat soyeux sur laine.

On sait que l'on peut communiquer à la laine, et particulièrement au genre mohair, un éclat soyeux par l'action du chlorure de chaux et des acides, de même qu'il est possible d'imiter le toucher craquant de la soie en précipitant sur la fibre des acides gras convenables. Cette laine à éclat soyeux se trouve dans le commerce depuis quelques années et les procédés divers qui servent à obtenir cet effet ne sont plus un secret pour les gens du métier; la laine chlorée est employée fréquemment dans la fabrication des velours et autres articles spéciaux.

Le procédé au chlorure de chaux présente le grave inconvénient de jaunir la laine d'une manière très sensible, et il est évident que cette nuance jaunâtre doit être ramenée au blanc parfait lorsqu'il s'agit d'articles blancs ou d'articles devant présenter, après teinture, des nuances très claires; on y arrive par exemple en traitant la laine chlorurée par le chlorure d'étain et par l'acide chlorhydrique.

D'après un procédé plus récent de M. Kœthe, on traite la laine durant une demi-heure par une solution de brome dans l'eau, à raison de 5 à 7,5 % de son poids, la température étant de 30° à 35° C., puis on lave; afin d'y ajouter le toucher craquant de la soie, on passe la laine, comme pour le procédé au chlorure, dans une solution de savon et ensuite dans un acide dilué. Le brome a l'avantage de ne pas jaunir les tissus comme le chlore provenant de la décomposition du chlorure de chaux, il est donc possible d'appliquer ensuite les nuances les plus délicates.

Il est vrai que l'éclat soyeux obtenu d'après ce procédé est moins intense que par le procédé au chlorure, mais les tissus ne jaunissant pas, on évite le traitement ultérieur au chlorure d'étain; pour quelques articles spéciaux, cet avantage compensera largement le prix relativement élevé du brome.

Les « Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning » soumettent la laine humide ou sèche contenue dans un récipient doublé de plomb à l'action d'un courant de chlore gazeux à raison de 5 à 25 l. de chlore pour 1 k. de laine, la durée de l'opération étant d'une demi-heure. La laine acquiert par ce traitement des propriétés semblables à celles qui résultent de l'action du chlorure de chaux acidulé, c'est-à-dire que la laine présente un éclat soyeux et que son pouvoir absorbant pour les colorants est considérablement augmenté; elle ne se rétrécit plus au foulon et, par un passage en savon et en acide, on peut lui communiquer le toucher caractéristique de la soie. De plus, l'action du chlore à l'état gazeux présente l'avantage de ne pas jaunir les tissus.

(1) Reproduction formellement interdite sans autorisation.

Le procédé peut s'appliquer également à la production de dessins à éclat soyeux, présentant, après teinture, des nuances foncées sur fond mat. Dans ce but on imprime les tissus de laine secs avec un corps hygroscopique, par exemple du chlorure de calcium, puis on traite au chlore gazeux ; ou bien l'on imprime un corps qui s'humecte difficilement à l'état sec, par exemple de l'acétate d'alumine, puis on traite au chlore gazeux humide. L'absorption du chlore augmente en raison directe du degré d'humidité.

D'après les recherches de MM. Knecht et Milnes, le chlore gazeux *en excès* a pour effet de détruire la laine en la transformant en un corps blanc jaunâtre gluant.

La nécessité de travailler dans un récipient spécial résistant à l'action du chlore complique quelque peu le procédé en question, remarquable en tant qu'il permet d'obtenir l'éclat soyeux sur la laine en bourre aussi bien que sur les tissus.

2° Mordançage de la laine.

Les mordants pour laine se sont enrichis de quelques procédés nouveaux concernant, d'une part, l'emploi de certains oxydes qui n'ont pas encore été utilisés comme mordants jusqu'aujourd'hui, et caractérisant, d'autre part, les efforts faits dans le but de trouver des modes d'emploi plus rationnels pour les mordants usuels.

La fabrication des oxydes rares employés pour le bec Auer a donné, comme sous-produits et comme déchets, un certain nombre d'oxydes métalliques très précieux jadis et pour lesquels on s'est naturellement efforcé de trouver une application industrielle. En premier lieu, il faut citer ici les sels de cérium qui se trouvent en proportions notables dans les minéraux servant à la fabrication du thorium. On a vainement tenté de substituer les dérivés du cérium à ceux du chrome, les laques qu'ils forment avec les colorants à mordants étant moins solides et d'une nuance plus terne.

M. Kossmann a utilisé les sels de cérium, de lanthane et de didyme comme couleurs minérales pour fibres végétales ou animales. Le procédé Kossmann consiste à imprégner la fibre en question avec la solution bouillante d'un de ces sels, puis à produire directement sur la fibre des précipités insolubles et colorés des oxydes correspondants à l'aide d'une solution ammoniacale d'eau oxygénée. En employant le cérium seul, on obtient de cette façon des colorations variant du jaune orangé au rouge orangé, proportionnellement à la concentration de la solution saline employée. Les sels de didyme purs donnent des nuances rouge brun, les sels de lanthane (contenant presque toujours des composés didymiques) des nuances jaunes rougeâtres. Ces colorants ne présentent aucun intérêt technique.

L'hydroxyde de titane, fixé sur la laine ou sur la soie par l'ébullition du chlorure de titane en présence du tartrate de potasse et de l'acide oxalique, a été utilisé par Kearns, Allan et Cie, pour former des laques avec des colorants naturels et artificiels tirant sur mordant. Il peut de même remplacer l'antimoine quand il s'agit de fixer le tannin sur les fibres végétales : dans ce cas on se sert de préférence du sel double d'oxalate d'ammoniaque et d'oxalate de titane. Les nuances obtenues sur ce mordant à l'aide des colorants basiques sont plus rougeâtres et plus riches que sur mordant de tannin et d'antimoine, mais il faut avoir soin d'employer un sel de titane exempt de fer.

Quant aux laques de titane correspondant aux laques de chrome et dont la nuance tient le milieu entre les laques de chrome et les laques d'alumine, elles ne l'emportent en rien sur les laques usuelles.

MM. Scheurer et Brylinski ont publié une étude remarquable concernant la teinture des couleurs naturelles et artificielles sur dix-neuf mordants métalliques dont un certain nombre n'avaient pas encore été employés pour le mordançage. Les résultats de leurs recherches ayant été publiés dans cette *Revue*, nous y renvoyons pour plus de détails.

L'emploi toujours croissant des couleurs grand teint sur mordant de chrome a eu pour effet de faire rechercher des méthodes de mordançage aussi rationnelles que possible : il est nécessaire avant tout que le mordançage au chrome ait lieu de façon que l'oxyde soit réparti d'une manière uniforme sur la fibre, que les tissus soient mordancés au même degré d'intensité à l'intérieur aussi bien qu'à la surface, et enfin que le bain de mordançage soit épuisé autant que possible.

Un nouveau mordant complémentaire, l'*égalisol*, pour les bains de bichromate, a été livré au commerce par la maison Eberlé et Cie, à Stuttgard. L'égalisol, au point de vue chimique, est le borosulfate de soude acide : il est destiné à remplacer le tartrate de potasse, l'acide oxalique et l'acide lactique : les inventeurs le recommandent surtout pour les couleurs mode : le produit contenant suffisamment d'acide sulfurique sous forme de sulfate acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'acide au bain de mordançage, à moins qu'il ne s'agisse de nuances très foncées : dans ce cas, il est avantageux d'y ajouter une petite quantité d'acide lactique ou d'acide oxalique, afin d'être sûr que l'acide chromique soit complètement réduit. Il paraît que les colorants unissent bien mieux sur mordant fixé à l'aide du borosulfate : de plus le prix en est moins élevé que celui du tartrate (88 fr. les 100 kil.). Les essais exécutés avec ce nouveau produit ne sont pas encore assez nombreux pour permettre une conclusion définitive.

On est encore loin d'être d'accord sur la valeur de l'acide lactique dans le mordançage de la laine au bichromate : il est certain toutefois qu'il est un réducteur plus énergique que le tartrate et surtout que l'acide oxalique ; comparé à ces deux réducteurs, il est capable de

fixer sur la fibre une quantité plus grande d'oxyde de chrome et l'on évite par conséquent les pertes assez considérables en acide chromique résultant de la réduction imparfaite du mordant. Les quantités de mordant de chrome acide et basique, c'est-à-dire d'acide chromique et d'oxyde de chrome que l'on arrive à fixer sur la fibre, sont très variables suivant que l'on emploie du fluorure de chrome, du bichromate et de l'acide sulfurique, ou du tartrate, ou enfin les acides oxalique ou lactique ; il est évident que ces deux mordants de nature différente — basique et acide — exerceront une action toute différente sur les colorants que l'on y veut fixer, car certaines couleurs exigent un mordant plus ou moins acide, d'autres un mordant plus ou moins basique ; il en est enfin qui se fixent le mieux sur un mélange d'acide chromique et d'oxyde de chrome ; voici donc la conclusion pratique :

Le même mordant, soit que l'on se serve du bichromate et du tartrate, soit du bichromate et de l'acide lactique, etc., ne peut s'appliquer indifféremment à tous les colorants; il faut au contraire que le mordant s'harmonise avec la constitution chimique du colorant, et le teinturier en quête de mordançages rationnels devra se donner la peine de déterminer, pour chaque couleur employée, le mordant approprié ; ajoutons tout de suite que les fabriques de couleurs bien organisées se chargeront volontiers de cette tâche qui éviterait bien des désagréments au fabricant aussi bien qu'au teinturier.

La réduction de l'acide chromique à l'état d'oxyde donne un rendement à peu près théorique si l'on a soin d'ajouter, au bain de mordançage, de l'acide lactique et la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour mettre en liberté l'acide chromique du bichromate. Dans ces conditions, le bain de mordançage est épuisé presque complètement et, chose importante, le chrome se trouve fixé sur la laine à l'état d'oxyde vert, exempt d'acide chromique. C'est le mérite de M. Dreher, de la maison C. H. Böhringer fils, d'avoir éclairci ces questions.

D'après les indications des « Farbwerke Hoechst », la laine mordancée à l'acide lactique et à l'acide sulfurique doit présenter une coloration vert mat ne tirant pas sur le jaune. On obtient par ce procédé, surtout avec les colorants altérables par l'acide chromique, comme la galléine, le bleu d'alizarine, la céruléine, etc., des nuances bien plus pures qu'avec le mordançage au bichromate et au tartrate. Il est même assez fréquent que les nuances obtenues avec le mordant bichromate et acide lactique soient plus rougeâtres et par suite plus corsées qu'avec le mordant ordinaire, tout en ayant encore l'avantage de résister un peu mieux au foulon. Le prix de revient est sensiblement diminué par suite du prix moins élevé de l'acide lactique comparé au tartre ; il ne faut que la moitié du bichromate et, le bouillon étant d'une durée plus courte, il faudra moins de vapeur.

Les « Farbwerke Hoechst » ont obtenu les meilleurs résultats, pour nuances moyennes et foncées, avec la recette suivante :

2 % bichromate de K (ou de Na),
3 % d'acide lactique 50 %,
1 % d'acide sulfurique.

Entrer à 70° C., travailler 1/2 heure à cette température, porter ensuite à l'ébullition et faire bouillir 1 heure. Il faut éviter d'entrer dans le bain de mordançage à une température supérieure à 70° C., et de porter à l'ébullition avant 1/2 heure, parce que le mordant se fixerait trop rapidement, partant d'une manière très inégale et sans pénétrer tout à fait les tissus. L'opération terminée, le bain de mordançage doit être presque incolore.

Ce genre de mordançage présente de grands avantages pour la laine en bourre, les filés de nuance moyenne ou foncée. Quant aux nuances claires, il faudra donner la préférence au mordant bichromate et tartrate, qui se fixe d'une façon plus uniforme. Le mordançage à l'acide lactique ne doit pas être employé non plus dans la teinture des pièces, surtout de celles qui présentent une certaine épaisseur ou celles qui ont subi un foulon intense de longue durée, parce que les couleurs y unissent très mal et ne tranchent point.

Il est facile d'expliquer ces résultats : si l'on effectue le mordançage des pièces d'après la recette ci-dessus, c'est-à-dire si l'on entre à 70° C. en maintenant 1/2 heure à cette température avant de porter à l'ébullition, les parties centrales des pièces auront fixé moins de mordant que la surface, car à 70° C. la circulation du liquide dans les tissus est loin d'être parfaite, et, par conséquent, la partie superficielle, qui se trouve en présence d'une quantité de mordant plus grande, en fixera davantage. D'autre part, si l'on ne s'en tient pas à la recette et qu'on porte rapidement à l'ébullition, le mordançage aura lieu trop rapidement et les pièces seront non seulement mordancées plus fortement à la surface qu'au centre, mais la partie superficielle même présentera des stries et des taches ; l'effet final sera que les couleurs ne trancheront et ne s'uniront pas. On obtient toutefois des résultats moins défavorables en traitant les pièces d'abord par le bichromate et l'acide sulfurique, puis en ajoutant de l'acide lactique au bout d'une demi-heure seulement.

Dans certains cas, on pourra se servir du bain de mordançage à l'acide lactique comme bain de teinture ; il est préférable alors de se servir de la recette suivante :

1,5 % de bichromate,
3 % d'acide lactique (50 %),
1 % d'acide sulfurique.

Il faut que le bain de mordançage s'épuise complètement. Après avoir laissé refroidir à 50° C., on ajoute le colorant, puis on porte à l'ébullition jusqu'à ce que la couleur soit fixée. Remarquons que lorsqu'il s'agit de colorants se fixant

très rapidement, il faut avoir soin de neutraliser les dernières traces d'acide provenant du mordançage, par addition d'une petite quantité d'ammoniaque : la teinture a lieu dans un bain faiblement alcalin et vers la fin seulement on ajoute de l'acide acétique afin de l'épuiser complètement. Il est même possible de se servir de nouveau de ce bain de teinture pour mordancer et travailler avec lui continuellement.

Comme il a été dit plus haut, le mordançage combiné au bichromate, à l'acide sulfurique et à l'acide lactique, a l'avantage de permettre l'utilisation totale de l'acide chromique, mais il présente l'inconvénient de s'effectuer trop rapidement et d'une façon inégale. Tout récemment la maison H. C. Böhringer fils a livré au commerce le lactate de potasse acide sous le nom de « *lactoline* ». Le produit en question doit remplacer l'acide lactique libre pour le mordançage, afin d'éviter une fixation trop rapide et inégale du mordant.

On emploie :

1 partie de bichromate,
2 parties de lactoline.

Les propriétés réductrices de la lactoline sont les mêmes que celles de l'acide lactique libre : ses autres propriétés le rapprochent du tartre, c'est-à-dire qu'il est possible de fixer le mordant de la manière désirée. Le mode opératoire est le même que pour le mordant bichromate-tartrate et les résultats obtenus, sur pièces et sur fils, même en nuances très claires, ont été satisfaisants.

Dans le but d'utiliser complètement l'acide chromique quand on se sert de la lactoline, la maison Böhringer conseille l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique :

1.5 % de bichromate,
3 % de lactoline,
1 % d'acide sulfurique.

En effet, le bain de mordançage se trouve épuisé complètement d'après cette recette, mais on retombe dans le cas de l'acide lactique libre : fixation trop rapide et trop inégale de l'oxyde de chrome : les avantages sur l'acide lactique deviennent alors tout à fait illusoires.

La même maison indique un autre procédé de mordançage à l'aide des sels de chrome et des lactates ; on mordance la fibre avec le chromate, acide ou neutre, d'oxyde de chrome et avec les lactates de chrome, d'alumine ou de fer, puis on sèche et on achève de fixer par un étendage chaud ou par un faible vaporisage. Ces opérations suffisent pour la fixation complète de l'oxyde de chrome sur la fibre. La préparation la plus riche en oxyde de chrome est un mélange de chromate d'oxyde de chrome et de lactate de chrome. On obtient ce dernier corps en traitant le sulfate de chrome par le lactate de baryte : le sulfate de baryte étant éliminé par filtration, il résulte une solution brune de lactate de chrome. Il paraît que l'on a obtenu de bons résultats en appliquant ce procédé à l'alizarine.

Un autre procédé intéressant de mordançage au chrome à la température ordinaire a été indiqué par M. Arnend. On traite la laine à la température ordinaire par une solution de :

1 % d'acide chromique

pendant 10 minutes, puis on ajoute :

3 % d'acide sulfurique à 66° B.

et on l'y laisse durant 1/2 heure. L'acide chromique est absorbé par la fibre et il suffit, pour le réduire à l'état d'oxyde, de traiter celle-ci à froid durant 1 heure avec :

10 % de bisulfite de soude à 30° B.

Après avoir passé dans une solution de

5 % de soude calcinée à 50° C.

on entrera directement dans le bain de teinture.

Il y a quelques années, M. Knecht indiqua un procédé analogue : afin de réduire complètement, à l'état d'oxyde sur la fibre même, le mordant fixé par un mordançage au bichromate et tartrate ou acide sulfurique, on achevait par un traitement, à température moyenne, avec du bisulfite.

Le mordançage Arnend est assez répandu en Amérique ; les pièces, mordancées d'après ce procédé, donnent des résultats analogues au mordançage au bichromate et au tartrate.

Il est évident que par ce mordançage à froid — à part l'action de l'acide chromique libre et de la soude à 50° C. — la laine conservera mieux ses propriétés primitives que si on la traite au bouillon d'après les procédés connus.

(*A suivre.*)

182

RONGEAGE DU ROUGE TURC PAR LA METHODE ALCALINE [1]

Par M. Wlad. TRJAPKINE.

BLEU RONGEANT

Le bleu s'obtient à l'aide d'indigo, fixé au glucose. Ce fixage repose, comme on le sait, sur la propriété du glucose de réduire rapidement l'indigo bleu sous l'influence de la vapeur d'eau à 100° C. En opérant cette réaction sur le tissu, on obtient l'indigo blanc, qui se dissout dans l'alcali et pénètre les fibres du tissu. Après réoxydation, l'indigo bleu précipité se fixe définitivement sur les fibres.

Pour réaliser, par conséquent, le rongeage en bleu, du rouge turc d'après ce procédé, il faut déposer sur le tissu trois corps principaux : indigo, soude caustique et glucose. Il est pratiquement possible de remplir ces conditions par deux voies : 1° en partageant les substances nécessaires entre le tissu et la couleur ; on imprime alors sur le tissu, préalablement préparé avec le glucose, la couleur contenant l'indigo et

(1) Dans la première partie, page [illegible], 2e col., 3e ligne, lire : Le chlorure de *soude* n'a *aucune* action ; page [illegible] dans la formule de la 1re col., lire : 25 *lit.* soude caustique.

la soude caustique; c'est la méthode Schlieper; 2° En exerçant une action réductrice sur l'indigo en milieu alcalin à chaud : le glucose n'agit pas dans ces conditions à froid ou, à proprement dit, il agit très lentement et peu énergiquement. En se basant sur ce fait, il est possible d'associer le glucose au mélange d'indigo et de soude caustique et d'appliquer cette couleur pour ronger le rouge en bleu. Cette dernière modification du procédé au glucose est aussi usitée en pratique que la méthode Schlieper.

Avant de décrire la préparation des rongeants, il faut parler de leurs composants.

Indigo. — Pour préparer ces rongeants bleus, on emploie principalement les sortes d'indigo qui contiennent peu de matières étrangères inutiles, car sans cela ces matières, qui sont en proportion plus ou moins grande, sont nuisibles à la couleur qui, à l'impression, tend à boucher la gravure.

Parmi les variétés du commerce, l'indigo Java est la plus usitée pour la préparation des rongeants bleus; cela s'explique par quelques avantages, en premier lieu sa pureté très grande; plus tendre que les autres, il se laisse pulvériser plus facilement et plus complètement; il ne contient pas de carbonate de calcium. Cette circonstance peut avoir, dans certains cas de rongeage du rouge, une importance, puisque les sels de calcium forment très facilement des alizarates colorés peu solubles, qui ternissent le bleu.

Les marques les plus pures d'indigo Bengale, contenant plus de 7 % d'indigotine, sont aussi usitées, mais plus rarement.

Depuis un certain temps, on a introduit dans la pratique l'indigo raffiné. Cette sorte d'indigo naturel est livré en poudre; il se distingue par sa grande pureté et a trouvé, dans certains établissements, une application assez grande.

L'indigotine artificielle de la Manufacture Badoise n'a pas encore pris place définitivement dans la pratique. Par ses propriétés : pureté, composition constante, sa forme de poudre impalpable, l'indigotine artificielle se présente comme la sorte d'indigo la plus convenable pour l'impression. Mais les essais (1) préliminaires faits avec ce produit dans le but de l'appliquer à l'impression du bleu sur rouge ont permis de constater qu'il se fixe plus difficilement et fournit dans des conditions identiques un bleu moins intense que l'indigo naturel. De plus ce bleu sur rouge possède un ton un peu plus grisâtre que le bleu obtenu avec l'indigo naturel, qui a un ton plus violacé et plus agréable aux yeux. Cette dernière différence vient probablement de l'absence d'indigo rouge dans l'indigotine artificielle.

L'indigo, pour la préparation des bleus, doit être dans un état de division extrême. Si le broyage est insuffisant, l'indigo n'est pas complètement réduit, et, d'autre part, la couleur d'impression bouche assez facilement la gravure, d'où des résultats irréguliers.

(1) Ces essais ne peuvent être considérés comme définitifs.

Parmi les divers systèmes de broyeurs, deux conviennent plus particulièrement au broyage de l'indigo destiné à l'impression.

L'un se compose d'un bassin en fonte dont le fond semi-cylindrique reçoit deux cylindres en acier, d'une longueur égale à celle du bassin. Ces cylindres reçoivent un mouvement de va-et-vient, et, par leur frottement sur l'indigo, le réduisent en poudre, qui forme une pâte avec le liquide.

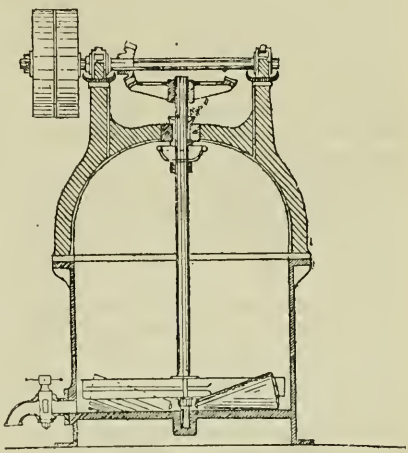


Fig. 99. — Machine à broyer l'indigo.

Le second modèle (fig. 99), qui fournit d'excellents résultats, est la broyeuse à fromage. Elle consiste en un tambour avec circonférence arrondie, tournant sur son axe horizontal. Dans l'intérieur se trouvent de 1 à 3 boulets, selon les dimensions de l'appareil, ou une meule qui possède en miniature la forme de l'intérieur de l'appareil. On introduit l'indigo dans celui-ci par un orifice et la pâte s'enlève par le robinet. L'appareil est hermétiquement fermé lors du travail : il n'y a donc pas dessiccation de la masse, et la proportion de la matière sèche dans la pâte reste constante.

Il est à remarquer qu'il faut établir la vitesse de rotation selon les dimensions de l'appareil pour éviter les chocs du boulet ou de la meule contre les parois, car des particules très fines de métal se détacheraient, et comme elles passeraient à travers le tamis, elles donneraient des mécomptes à l'impression. Le nombre de tours à la minute varie de 20 à 35, le diamètre du tambour étant de $0^m,9$ et sa largeur de $0^m,28$.

Le temps du broyage varie selon la sorte d'indigo; il est ordinairement de 90-120 heures (1). Les sortes moins pures demandent en

(1) Le broyage dans les appareils de grande capacité est plus long que dans les autres.

général plus de temps. Pour les indigos livrés en poudre (indigo raffiné, indigotine artificielle), 40-50 heures suffisent.

Les pâtes d'indigo ainsi préparées par broyage à l'eau seule ou additionnée d'une certaine quantité de lessive alcaline, contiennent ordinairement 30 à 50 % du produit du commerce. Dans certains cas, on contrôle la proportion de matière sèche contenue dans la pâte par l'analyse.

L'indigo raffiné et l'indigotine synthétique donnent, à la concentration indiquée plus haut, des pâtes trop épaisses; aussi faut-il abaisser leur teneur à 20-25 % de matière sèche.

La pâte obtenue doit être conservée dans des vases parfaitement fermés, pour qu'elle ne perde pas son homogénéité par dessiccation ou l'action de l'acide carbonique de l'air, si elle est alcaline.

Il est indispensable de toujours connaître la proportion d'indigotine dans l'indigo qui sert à préparer la couleur.

Quant à la proportion d'indigo qu'on emploie pour faire le rongeant, elle varie suivant l'intensité du bleu à obtenir. Pour exécuter le genre à la cuve décolorante, on emploie la couleur contenant 65-80 gr. d'indigo du commerce (80-78 %) (1).

La *soude caustique*, ajoutée au rongeant bleu, est indispensable pour la transformation de la laque rouge turc, ainsi que pour déterminer la réduction de l'indigo. Pour être sûr de la réussite, il est important d'employer, pour la préparation de la couleur, les lessives alcalines ayant, non seulement la densité aréométrique voulue, mais aussi la causticité nécessaire.

Moins le rongeant est alcalin, plus clair est le bleu obtenu. Mais d'un autre côté, en réduisant l'alcalinité, il faut éviter de dépasser une certaine limite, puisque la fixation du bleu pourrait être incomplète. Les limites de l'alcalinité du rongeant bleu sont plus restreintes que dans les autres rongeants. Rapportée au volume total de la couleur d'impression, la proportion de la soude caustique se détermine, selon le cas, à 30-32° B.

Silicate de soude. — L'addition de cette substance au rongeant bleu n'a pas l'importance qu'elle a dans les autres couleurs rongeantes, car le bleu, fixé sur le tissu, masque les alizarates colorés retenus aux endroits rongés; toutefois la couleur est un peu plus foncée et moins pure; l'effet du silicate de soude est de donner au bleu plus de vivacité et de pureté (2), et son addition est toujours nécessaire pour obtenir un bleu d'une grande pureté. Mais dans beaucoup de cas, on se dispense de cette addition ; dans d'autres, on ajoute de 50 à 125 cc. de silicate par litre de couleur.

Les bleus, surtout ceux au glucose, sont généralement additionnés d'essence de térébenthine pour éviter la mousse et régulariser les résultats.

Quelquefois, on introduit de 20 à 40 cc. de glycérine par litre de couleur bleue pour lui communiquer plus d'homogénéité.

Bleu pour imprimer sur tissu préparé au glucose. — Pour faire cette couleur, on procède, le plus souvent, comme il suit :

On prépare d'abord une solution épaissie de soude caustique, à laquelle on ajoute peu à peu l'indigo en pâte, la température étant maintenue à 35-45° C.

Dans ces conditions, la soude caustique n'agit pas sur l'indigo et la masse conserve une coloration bleue, tandis que si on laisse la température s'élever légèrement (par exemple à 40-50° C.), l'indigo se dissous en partie et la masse prend un aspect noirâtre. Si la température continue à augmenter, la masse devient un peu plus épaisse et prend un ton verdâtre plus ou moins clair, selon la température et la concentration.

Une couleur préparée dans ces conditions fournit toujours un bleu plus clair, affaiblissement que quelques chimistes (Fritsche, Gerhard, Heimann, Bachofen) (1), ont expliqué par la décomposition partielle de l'indigo bleu sous l'influence de l'alcali concentré et de la température.

Quoi qu'il en soit, le mélange terminé et la couleur refroidie, on ajoute, s'il est nécessaire, du silicate de soude, de la glycérine, et, avant l'impression, de l'essence de térébenthine.

Dans d'autres cas, mais plus rarement, on prépare d'abord la couleur mère à l'indigo en mélangeant la pâte d'indigo avec la soude caustique, et pour la couleur d'impression on mêle, à la couleur mère, une proportion convenable d'épaississant alcalin, et, s'il est nécessaire, d'autres corps.

On épaissit le bleu avec l'amidon grillé, la british-gum purs ou mélangés avec l'amidon de maïs. Dans ce dernier cas, la couleur s'épaissit pendant le travail et remplit les creux de la gravure. On évite cet inconvénient, en remplissant la bassine à couleur avec la quantité de la couleur juste suffisante et on alimente avec de petites portions de couleur fraîche. Dans d'autres cas, on est obligé de chauffer légèrement la couleur ou on épaissit le bleu avec l'amidon grillé et la british-gum seuls (2). Néanmoins l'accident indiqué plus haut peut encore se produire, car souvent l'amidon grillé et la british-gum contiennent parfois des quantités plus ou moins grandes d'amidon non transformé.

Avant de mettre la couleur sur la machine, quelquefois on la chauffe doucement à 50-60° C.,

(1) Dosé par la méthode d'oxydation.

(2) Les corps gras ont une influence sur le bleu, et lui communiquent une vivacité plus grande. Pour cette raison, les bleus sur rouge sont, en général, plus vifs que les bleus sur tissu blanc non huilé.

(1) *Liebigs Annalen*, **39**, p. 16 ; *Revue scient.*, **10**, p. 371 ; *Berl. Ber.*, **26**, p. 225. — Sous l'influence de l'alcali concentré et de la température élevée, l'indigo serait partiellement réduit en indigo blanc, et une autre partie se décompose avec formation d'acide isatinique et d'indoxyle.

(2) Pour l'impression du rouge jaunâtre, il convient d'épaissir la couleur avec beaucoup plus de british-gum, mélangée avec de l'amidon de maïs.

puis on la refroidit ; elle est ainsi plus homogène et plus convenable pour l'impression.

La formule suivante peut être prise comme exemple du bleu pour imprimer sur rouge préalablement préparé.

Bleu rongeant (pour imprimer sur le tissu préparé avec glucose).

2500 gr. british-gum.
7000 gr. eau.
10000 gr. soude caustique à 50° B.
3 lit. 75 indigo (78-80 %) en pâte à 10 %.
2 lit. silicate de soude à 38° B.
1 lit. glycérine 28° B.
0 lit. 4 à 0 lit. 5 essence de térébenthine.

Bleu rongeant pour l'impression directe sur tissu non préparé au glucose. — L'application du mélange d'indigo, de soude caustique et de glucose pour produire le bleu d'indigo est une idée assez ancienne. Dans son *Traité des matières colorantes* (1866) (1), Schützenberger parle déjà des essais entrepris dans le but d'obtenir le bleu d'indigo vapeur au moyen d'un mélange de cette composition.

Ces essais semblent avoir été infructueux par suite de l'action trop prolongée de la vapeur sur l'indigo, qui donnait un gris et non un bleu.

Plus tard d'autres tentatives eurent lieu dans le même but. Ribbert (2), en 1881, a fait breveter un procédé pour l'obtention du bleu d'indigo vapeur par voie d'application du mélange d'indigo, de soude caustique et de glucose.

Sansone (3), dans son livre : *l'Impression des tissus de coton* (1887), a proposé de nouveau, pour obtenir du bleu (4), le même mélange, dont il donne une formule.

Dans les autres ouvrages spéciaux il n'y a, que nous sachions, aucune indication concernant l'application de cette modification du procédé au glucose en pratique. Cependant cette méthode, appliquée au rongeage en bleu du rouge turc, est susceptible de donner des résultats très réguliers et elle est exploitée.

La préparation de la couleur se fait de deux manières. La première consiste à préparer d'abord le mélange de soude caustique et de glucose, dans lequel on introduit la pâte d'indigo. D'après la deuxième, on prépare préalablement la couleur, renfermant la lessive épaissie de soude caustique et l'indigo. Puis on mélange cette couleur à la solution de glucose.

Il y a dans cette préparation quelques points auxquels il faut bien veiller pour arriver à un beau rongeant.

Il ne faut pas qu'il y ait échauffement pour éviter la réduction de l'indigo, et comme la température du mélange s'élève, lorsqu'on réunit le glucose et la soude, il faut employer les solutions préalablement refroidies et opérer le mélange peu à peu, en refroidissant et en remuant bien la masse. Si on réunit les solutions, sans les refroidir, ou si l'on ajoute à la fois une trop grande quantité de glucose, il y a effervescence, d'où perte en force réductrice de la couleur.

Le glucose se rencontre dans le commerce à l'état solide ou en sirop, les deux formes sont également usitées en pratique. Pour les appliquer, on prépare les solutions marquant 30-33° B. ; s'il est nécessaire d'employer des solutions plus concentrées, on doit toujours ajouter le mélange alcalin au glucose. Si on procède inversement, le glucose se coagule sous l'influence de l'alcali et on a une couleur non homogène.

Pratiquement, voici comment, le plus souvent, on prépare le rongeant bleu pour l'impression directe. On emploie soit la lessive alcaline, préalablement préparée, soit la soude caustique sèche ; on prépare l'épaississant alcalin, et on lui ajoute la pâte d'indigo, de façon que la température ne s'élève pas au delà de 40° C. La couleur obtenue bien refroidie peut être immédiatement mélangée avec le glucose pour faire la couleur d'impression ou on la conserve dans des pots parfaitement fermés pour la consommer selon les besoins.

Pour éviter un fort échauffement préjudiciable (se maintenir au-dessous de 25° C.), il faut avoir soin, au commencement, d'ajouter le glucose peu à peu et par petites portions ne dépassant pas 3/4 ou 1 lit. Quand la moitié du glucose est mélangée, on peut augmenter la dose des additions. Il est indispensable de refroidir énergiquement la masse par l'eau froide, et même, au besoin, avec de la glace, et de remuer sans interruption pendant la préparation.

Le glucose ajouté et la couleur refroidie, on introduit, s'il est nécessaire, les autres composants : silicate de soude, glycérine et, immédiatement avant l'impression, l'essence de térébenthine.

Pour bien réussir la préparation du rongeant, il ne faut pas en faire plus de 20-25 litres à la fois. Il possède ordinairement un aspect noirâtre, et au bout d'un certain temps il prend un ton olive foncé. Si la couleur a été préparée sans aucun échauffement, elle conserve, fraîchement préparée, la coloration bleu indigo.

Dans quelques cas, on opère autrement ; on verse le glucose par quantités assez fortes, ce qui provoque une élévation de la température jusqu'à 35-45° C. ; on refroidit ensuite et on continue l'addition de glucose avant que la couleur ne soit complètement refroidie, la température ne dépassant pas toutefois 45° C. La couleur terminée possède une coloration olive plus ou moins foncée, ce qui indique que l'indigo est en partie réduit ; néanmoins la couleur ainsi préparée fournit des résultats très satisfaisants. Lorsqu'on prépare le rongeant avec le

(1) Tome II, p. 600.
(2) Jul. Ribbert (Limburg.), *Pat.*, 14 December 1881.
(3) Page 370.
(4) Ward a breveté, en 1837, un procédé analogue du bleu vapeur, basé sur l'application du mélange de soude caustique, d'indigo, de glucose et de chaux.

glucose en sirop, on met ce dernier dans une chaudière à couleurs et on refroidit avec de l'eau froide ; on ajoute une petite portion de soude caustique. Le glucose se coagule sous l'influence de l'alcali, en forme de boule. En agitant énergiquement, on ajoute peu à peu la lessive alcaline et on arrive à une couleur parfaitement homogène. A cette couleur, bien refroidie, on incorpore peu à peu la pâte d'indigo et puis les autres composants.

Pour effectuer la réduction d'indigo, d'après le procédé Fritsche, on prend, pour 1 partie d'indigo, 1-2 parties de glucose. Pour réaliser cette réduction sur le tissu, il faut une proportion plus grande de glucose, 3 à 3,5 parties de glucose chimiquement pur pour 1 partie d'indigo du commerce (1). La couleur d'impression bleue contient, selon le cas, 225-250 grammes de glucose chimiquement pur par litre. Pour épaissir le bleu, on emploie la dextrine, la british-gum, l'amidon grillé. La couleur exige ordinairement une quantité insignifiante d'épaississant, puisque le glucose introduit dans la couleur sert en même temps d'épaississant.

Le bleu pour l'impression directe représente une couleur assez visqueuse et assez épaisse. Si la couleur est trop épaissie avec la dextrine ou avec les autres matières analogues, quelquefois elle bouche la gravure. Il faut alors réduire la proportion d'épaississant.

Il est préférable de préparer le bleu au glucose selon les besoins. Mais cependant cette couleur est assez stable : elle peut se conserver deux ou trois jours, si on la met dans un endroit frais ; il est même bon de plonger le vase renfermant la couleur dans de l'eau froide qu'on renouvelle de temps en temps. Cette précaution est indispensable en été. A la longue, la couleur change de composition par suite de réduction. On utilise parfois une telle couleur en ajoutant, par petites portions, de la couleur fraichement préparée.

Il faut éviter l'échauffement de la couleur pendant l'impression, car, sans cela, la couleur mousse et les résultats ne sont pas uniformes. Pour cela, les bassines à couleurs sont à doubles parois traversées par un courant d'eau.

Le bleu au glucose, préparé avec toutes les précautions indiquées, donne toujours dans la fabrication des divers articles à la cuve décolorante des résultats très satisfaisants. Pour exécuter quelques genres spéciaux, par exemple des fonds bleu foncé, on doit donner, d'après nous, la préférence au procédé ordinaire (Schlieper), qui fournit, dans l'impression des grandes surfaces, des bleus intenses.

En comparant le procédé direct avec celui de Schlieper, on doit conclure que le grand avantage de ce dernier est la stabilité plus grande de la couleur, qui peut se conserver un certain temps, dans des vases parfaitement fermés. Grâce à cette stabilité, la préparation et l'application de la couleur sont moins délicates et plus simples que dans le procédé direct. D'un autre côté, le procédé Schlieper nécessite deux opérations supplémentaires : préparation avec glucose et séchage : sous ce rapport le procédé direct est moins compliqué et moins cher, et il a, en outre, l'avantage de consommer beaucoup moins de glucose que le procédé Schlieper.

Outre ces deux procédés, on applique quelquefois un procédé intermédiaire consistant à imprimer la couleur contenant le glucose sur le tissu préalablement préparé avec une solution faible de glucose ; mais si ce procédé peut donner, dans certains cas, de bons résultats, il possède les désavantages de l'un et de l'autre des autres procédés.

Les formules ci-après sont données comme exemples de la préparation des rongeants bleus pour l'impression directe.

1. Bleu rongeant au glucose.

1000 gr. dextrine 1000 gr. 1 lit.
1000 gr. eau.
10 lit. soude caustique à 50° B.
3 lit. 5 à 3 lit. 75 indigo 78-80 % en pâte à 40 %.
1 lit. silicate de soude à 38° B.
8 lit. 25 glucose à 32° B.
0 lit. 75 glycérine à 28° B.
0 lit. 4 à 0 lit. 5 essence de térébenthine.

2. Bleu rongeant au sirop de glucose.

8250 gr. sirop de glucose.
1250 gr. dextrine sèche.
3 lit. eau.
10 lit. soude caustique à 50° B.
3 lit. 5 à 3 lit. 75 indigo 78-80 % en pâte à 40 %.
1 lit. silicate de soude à 38° B.
0 lit. 75 glycérine à 28° B.
0 lit. 4 à 0 lit. 5 essence de térébenthine.

VERT RONGEANT ALCALIN

Il s'obtient par la combinaison du rongeant bleu et du rongeant jaune en proportions convenables. Il y a deux espèces de vert, correspondant aux deux modifications du bleu : pour imprimer sur le tissu préparé et pour l'impression directe. Le plus souvent on se sert, pour la préparation du vert, des couleurs destinées à être imprimées sur tissu préparé, parce que les couleurs, pour l'impression directe, ne peuvent se conserver, tandis que, de l'autre façon, on peut utiliser des couleurs bleues anciennes déjà employées et salies par suite du transport du jaune.

Dans beaucoup de cas, on mélange le jaune en proportion un peu plus grande à la couleur bleue spécialement préparée ; le rongeant vert renferme alors une proportion plus grande d'oxyde de plomb et fournit un vert un peu plus vif et plus éclatant que dans le premier cas.

(1) 78-80 % analysé par la méthode d'oxydation par le permanganate).

Pour préparer le vert destiné à l'impression directe, on opère souvent de la manière suivante : on introduit la pâte d'indigo dans une certaine quantité du jaune. En refroidissant et en agitant le mélange obtenu, on ajoute le glucose en solution à 30-32° B., et on refroidit parfaitement la couleur terminée. Quelquefois, on remplace la solution de glucose par du sirop de glucose.

On ne prépare cette couleur verte au glucose que par petites portions selon le besoin, puisque la couleur se réduit très facilement et ne fournit alors qu'un vert clair.

En préparant le vert d'après la façon indiquée plus haut, on augmente le volume total de la couleur et par conséquent on diminue son alcalinité. Pour cette raison, s'il est nécessaire d'appliquer la couleur sur rouge bleuâtre, on est obligé d'augmenter l'alcali.

Il faut signaler que les couleurs qui servent pour la préparation du vert peuvent être épaissies avec la dextrine, l'amidon grillé, la britishgum ; mais on évite l'amidon, car la couleur s'épaissit facilement lors du travail et bouche la gravure.

Pour la raison indiquée au rongeant jaune, on n'emploie pas la gomme Sénégal comme épaississant.

Les formules ci-dessous peuvent-être prises comme exemples des verts rongeants.

Vert rongeant.

1 lit. jaune rongeant.
0 lit. 4 à 0 lit. 5 bleu rongeant.

1. **Vert rongeant** (pour imprimer sur le tissu préparé).

Bleu pour vert :

2 lit. 5 dextrine 1000 gr. 1 litre.
2 lit. 5 soude caustique 50° B.
2300 gr. indigo en pâte à 40 %.

Couleur d'impression :

10 lit. jaune rongeant.
3 lit. 5 bleu pour vert.
0 lit. 25 essence de térébenthine.

2. **Vert rongeant** (pour imprimer sur le tissu préparé).

10 lit. jaune rongeant.
8 gr. 50 indigo en pâte.
0 lit. 2 essence de térébenthine.

1. **Vert rongeant** (pour l'impression directe).

Bleu pour vert :

2000 gr. sirop de glucose.
1 lit. 25 soude caustique à 50° B.
1 lit. 5 silicate de soude à 50° B.
1250 gr. indigo en pâte à 40 %.

Couleur d'impression :

10 lit. 5 jaune rongeant.
2 lit. 25 bleu pour vert.
0 lit. 2 à 0 lit. 25 essence de térébenthine.

2. **Vert rongeant** (pour l'impression directe).

10 lit. jaune rongeant.
1150 gr. indigo en pâte à 40 %.
0 lit. 5 silicate de soude.

1 lit. 5 glucose à 32° B.
0 lit. 5 eau.

0 lit. 2 à 0 lit. 25 essence de térébenthine.

NOIR ASSOCIÉ AUX COULEURS RONGEANTES ALCALINES

Les rongeants alcalins sont accompagnés très souvent d'un noir, généralement le noir d'aniline. Pour associer les couleurs alcalines au noir, on procède de deux façons différentes : par l'impression du noir côte à côte avec ces couleurs et par l'impression en soubassement, car les rongeants peuvent réserver le noir d'aniline.

On se sert industriellement des noirs au vanadium et au prussiate de potasse. Les autres noirs s'appliquent plus rarement.

Lorsqu'on imprime le noir d'aniline côte à côte avec les rongeants alcalins, la force du noir s'affaiblit par suite du transport de l'alcali. Dans le rongeage du rouge bleuâtre, la marchandise imprimée doit être chlorée et vaporisée pour nettoyer les couleurs et le noir d'aniline doit être assez stable pour supporter ces opérations. Pour les raisons indiquées précédemment, on est obligé d'employer des noirs plus intenses, et, pour affaiblir l'influence du transport des couleurs alcalines, on introduit quelquefois de l'acide tartrique et acétique dans la composition du noir.

Dans l'impression à cinq ou six couleurs, c'est le noir au vanadium qui donne les résultats les plus satisfaisants.

Mais dans l'impression à deux et trois couleurs, ainsi que pour le genre avec soubassement, on a recours au noir au prussiate de potasse, lequel, se développant au vaporisage, peut être imprimé avant les couleurs alcalines, ce qui évite de sécher deux fois.

On emploie le noir d'aniline plus ou moins riche, selon le genre à exécuter et le traitement. Dans l'impression du rouge bleuâtre, qui subit ordinairement un chlorage final, on imprime un noir plus intense que si on imprime un rouge jaunâtre. Dans l'impression à deux ou trois couleurs, on emploie un noir moins riche que dans l'impression à plusieurs couleurs. Par exemple, sur rouge bleuâtre, la couleur contiendra environ 150 gr. d'un sel d'aniline par litre.

Lorsqu'on imprime le noir sur tissu préparé au glucose, celui-ci exerce une action réductrice et empêche le développement du noir. Pour remédier à cet inconvénient, il faut forcer la dose de chlorate. Par exemple, pour l'impression sur tissu préparé au glucose à 7-6,5° B., on emploie la couleur contenant 80-75 gr. par litre. On doit préparer la couleur d'impression

mélange de la couleur avec le sel d'aniline et avec le vanadium par petites portions et immédiatement avant le travail, car la couleur s'oxyde facilement.

GÉNÉRALITÉS SUR LA PRÉPARATION ET L'EMPLOI DES COULEURS ROUGEANTES ALCALINES

Préparation ou cuisson. — Elle se fait généralement dans les chaudières à couleurs ordinaires. Dans quelques cas, mais plus rarement, on prépare les couleurs dans des pots en fer, en se servant de la chaleur qui se dégage pendant la dissolution de la soude caustique et le mélange de plusieurs ingrédients.

Les couleurs terminées doivent être tamisées avec soin, soit mécaniquement, soit à la main, en se servant de tamis en cuivre, à travers lesquels on force la couleur à passer au moyen d'un pinceau en fil d'archal remplacé, comme les couleurs ne sont pas ordinairement très épaisses, par une spatule en bois. Le rougeant bleu doit être tamisé à travers des sacs de toile.

Les couleurs terminées se conservent dans des endroits frais, dans des vases ou pots en fer avec fermeture hydraulique. Avant le travail, elles doivent être retamisées.

Il est à noter que les diverses manipulations avec les couleurs alcalines demandent à être faites avec précautions par les ouvriers, à cause de leur action corrosive. Il est indispensable de se garantir les yeux avec des lunettes et les mains avec des gants de caoutchouc.

Préparation des tissus au glucose. — Les rouges destinés à être rongés en bleu ou en vert avec les couleurs qui ne renferment pas de glucose doivent être préparés au glucose. Cette opération se fait au foulard ordinaire, de façon à imbiber le tissu aussi parfaitement et aussi uniformément que possible pour éviter des inégalités, non seulement sur les diverses pièces, mais encore des parties d'une même pièce. Le rouge turc s'imbibant assez difficilement de glucose, on chauffe à 50-60° C. la solution de glucose qui marque de 5 à 8° B. La concentration à 8° B. ne s'applique que pour le bleu seul. L'emploi de solutions plus concentrées rendrait le rougeage difficile, surtout le rougeage en blanc, et le noir d'aniline imprimé sur un tel tissu se développerait plus difficilement. Il ne faut pas non plus employer des dissolutions faibles, car l'intensité du bleu serait insuffisante; dans ces conditions, il est bon de ne pas dépasser une concentration plus grande que 7° B. et plus faible que 5° B.

Nous allons indiquer maintenant les effets accessoires de la préparation avec le glucose. Cette préparation rend la surface du tissu plus lisse et le tissu devient plus épais, ce qui rend plus nette l'impression des rougeants sur les pièces ainsi préparées et a une certaine importance dans l'impression des tissus clairs, sur lesquels les dessins imprimés sont toujours moins nets que sur les tissus plus serrés.

Au dégommage, le fond des rouges préparés au glucose reste plus beau et plus intense que celui des rouges n'ayant pas subi de préparation. Cette différence, qui n'est pas grande sur les rouges bleuâtres, est assez grande sur les rouges obtenus avec les trioxyanthraquinones. Pour le rougeage des rouges jaunâtres, surtout avec des dessins chargés, il est préférable d'imprimer sur tissu préparé au glucose.

Nous ajouterons, en outre, que le glucose, par suite de son action saturante sur l'alcali, affaiblit un peu la force des rougeants, et pour ceux qui ne renferment pas d'excès d'alcali, et surtout pour le rose rougeant, il faut augmenter leur richesse en alcali.

Le *séchage* des pièces imprégnées de glucose se fait sur tambours, quelquefois dans les chambres chaudes.

Comme le glucose attire très facilement l'humidité de l'air, on prépare les pièces au fur et à mesure des besoins et on conserve les pièces préparées dans un endroit sec. Si les pièces séjournent trop longtemps, elles doivent être séchées de nouveau immédiatement avant le travail, sans quoi l'humidité qu'elles renferment produit un coulage, l'impression n'est pas nette, le noir se développe mal et les résultats ne sont pas uniformes.

Impression des rougeants alcalins. — Elle s'effectue généralement sur drap de caoutchouc.

Les couleurs alcalines, en pénétrant à travers les pores du tissu, passent en partie sur le doublier. En imprimant des dessins chargés, les couleurs appliquées sur le doublier se trouvent en contact de nouveau avec les couleurs humides, et peuvent occasionner des rappliquages à l'envers du tissu. D'autre part, comme l'étoffe est toujours plus étroite que la gravure et le bombage, les couleurs s'appliquent au bord du doublier; au bout d'un certain nombre de tours du doublier, elles se détachent de ce dernier sous la forme de poussière corrosive qui se disperse dans l'atelier et exerce une action nuisible sur les ouvriers. Dans l'impression des dessins chargés *de blanc*, cette poussière, en couvrant le tissu, peut provoquer quelquefois des picots blancs.

Pour éviter ces inconvénients, on remplace plus ou moins souvent le doublier par un nouveau, selon le genre des dessins. Pour les plus chargés, on ne laisse faire à un doublier que 5-6 tours; dans d'autres cas, le nombre des tours peut atteindre 10-15.

La *gravure* des rouleaux d'impression doit être un peu plus profonde, mais il ne faut pas oublier que la gravure très forte peut donner lieu quelquefois à des mécomptes, comme dans l'impression à plusieurs couleurs où elle occasionne un transport des couleurs, empêchant d'obtenir facilement un noir d'aniline beau et suffisamment intense.

En employant une gravure qui fournit beau-

coup, le jaune se laisse nettoyer plus difficilement, parce que le rouleau dépose sur le tissu une proportion plus grande d'oxyde de plomb, qui forme en ce cas une quantité plus grande d'alizarates colorés. Le bleu au glucose bouche plus facilement une gravure très profonde. Au contraire, pour la réussite du blanc et surtout sur le rouge bleuâtre, il est toujours indispensable d'employer la gravure plus profonde que pour toutes les autres couleurs. Nous ajouterons enfin que pour ronger les rouges de trioxyanthraquinones, on peut employer une gravure plus légère que pour ronger les rouges bleuâtres.

Les rouleaux qui impriment les rongeants alcalins sont moins sujets à s'endommager, toutes circonstances égales, que dans l'impression des couleurs acides au procédé à la cuve décolorante. Ils servent plus longtemps sans avoir besoin de renouveler la gravure.

Les bassines à couleurs, pour quelques rongeants bleus et verts au glucose, le blanc au stannite de soude, et quelquefois le jaune, sont à doubles parois, afin de pouvoir refroidir avec l'eau courante durant le travail.

Les fournisseurs sont en métal ou en bois, enveloppés avec de la toile de coton, remplacée parfois par des brosses avec fibres végétales; mais ces brosses s'endommagent très rapidement.

L'ordre dans lequel les rouleaux succèdent à l'impression à plusieurs couleurs est le suivant: rose, blanc, jaune, vert, bleu et noir. On imprime le bleu quelquefois avec le dernier rouleau en plaçant le rouleau noir avant le bleu. Le bleu est plus beau, puisqu'il est moins pressé et n'est pas sali par le transport du vert. Par suite du transport des couleurs alcalines, le noir d'aniline, à mesure qu'on imprime, s'affaiblit plus ou moins et finit par devenir insuffisant. Pour éviter cet inconvénient, il est indispensable de placer, avant le noir, un rouleau intermédiaire avec de l'eau de gomme acidulée et, malgré cette précaution, on est obligé de renouveler la couleur dans la bassine après chaque 20-30 pièces selon le dessin (1).

Pour éviter cette influence du transport des couleurs alcalines dans la bassine du rouleau noir, on applique parfois un appareil spécialement construit (fig. 100). Au-dessus du cylindre d'impression est placé le rouleau en fonte A, garni à sa surface de caoutchouc et supporté par son axe tournant dans des coussinets fixés sur le bâti de la machine. Ce rouleau est pressé plus ou moins fort contre le cylindre d'impression à l'aide de vis et il est mis en mouvement par ce dernier par friction. Avant le rouleau A se trouvent deux racles (B, D) munies de porte-racles. Les racles peuvent être éloignées ou rapprochées à l'aide de vis selon le besoin. Entre les racles, est placé un tube à eau perforé. La racle inférieure (D) ne laisse pas tomber l'eau qui arrive par le tube C dans la boîte à couleur (F). L'eau tombe dans une bassine E

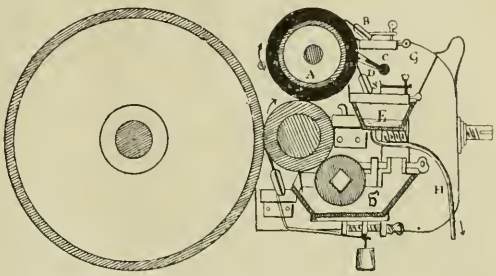


Fig. 100. — Appareil pour l'impression des couleurs alcalines.

en cuivre spécialement placée au-dessous des racles et s'écoule par un trou placé au fond du bassin et muni d'un tube en caoutchouc (H). Les racles et le tube sont supportés, à leurs extrémités, par une espèce de bâti (G) fixé solidement sur les parois de côté du bassin.

Toutes ces pièces, étant combinées ensemble, peuvent à volonté s'enlever de la machine. L'appareil fonctionne de la manière suivante. Les couleurs alcalines imprimées humides déchargent, lors du travail, sur la surface du cylindre d'impression noir. Les couleurs déposées sur la surface du rouleau de cuivre touchent le rouleau de caoutchouc, et s'appliquent sur sa surface. A mesure de la marche de la machine, la lame D enlève la couleur, qui retombe dans le bassin. La surface du rouleau A se lave ensuite avec l'eau s'écoulant du tube C. L'excédent de l'eau s'enlève par la racle B.

Cet appareil, tout en compliquant le travail, rend de grands services dans l'impression à plusieurs couleurs, lorsqu'on n'a pas la possibilité de placer un rouleau intermédiaire avant le noir, et on peut imprimer 40-50 pièces sans renouveler le noir.

Si, pendant l'impression, les pièces se déchirent, le tissu n'étant plus tendu est entraîné par le rouleau d'impression et passe entre ce dernier et le rouleau de caoutchouc. Pour continuer le travail, le rouleau doit être éloigné et l'appareil enlevé de la machine.

Cet appareil ne s'applique que dans l'impression à 4 ou 6 couleurs; pour les autres cas, on a recours ordinairement au rouleau intermédiaire. Dans l'impression à deux couleurs et même à trois couleurs, pour éviter l'influence du transport de l'alcali, on imprime le noir en premier lieu, ce qui permet d'imprimer, quelle que soit la quantité de pièces. Mais il faut considérer que le noir, en ce cas, par suite de pression plus forte, se développe plus difficilement et que, par conséquent, la couleur doit être plus riche.

A cause du transport des couleurs, le bleu,

(1) Dans la bassine à couleurs noires, on remplace toujours le fournisseur par la brosse.

s'il est associé à du vert et à du jaune, se salit et devient verdâtre. Pour y remédier, dans l'impression de dessins chargés à deux ou trois couleurs (par exemple blanc, jaune, bleu et jaune bleu), on place quelquefois un rouleau intermédiaire.

Il est aussi utile de ne travailler qu'avec une quantité de bleu pas trop grande et d'ajouter la nouvelle couleur par petites portions au fur et à mesure de la consommation.

Nous indiquerons maintenant l'action chimique qui s'accomplit dans l'impression à plusieurs couleurs par suite de contact du blanc au stannite de soude avec le jaune. Dans ce cas, le dessin blanc s'imprime sur le rouleau jaune. A ces endroits, par suite, à cause, semble-t-il, de l'action réductrice du stannite de soude sur l'oxyde de plomb, il se forme une couche de métal qui empêche la racle de fonctionner régulièrement et provoque des traits de racle jaunes. Cet accident est d'autant plus à craindre que le dessin est plus chargé de jaune et de blanc. On peut affaiblir cette action en employant les couleurs parfaitement refroidies et quelquefois en refroidissant le blanc et le jaune lors du travail, et aussi en réduisant la proportion du stannite de soude. Malgré cela, on ne peut pas toujours triompher de cette difficulté; on remplace alors le blanc au stannite de soude par un autre blanc alcalin.

Nous avons encore à ajouter que le blanc au stannite de soude, s'il s'échauffe pendant le travail, provoque des traces sur les rouleaux d'impression, généralement sur les bords. On évite cet accident en refroidissant la couleur.

Séchage. — Le mélange des pièces imprimées se fait dans les séchoirs à l'air chaud ou à la hot-flue. On doit sécher les pièces d'autant mieux que les rongeants alcalins peuvent donner très facilement des rappliquages. Cet inconvénient est d'autant plus à craindre quand on imprime les rouges jaunâtres.

D'un autre côté, si on imprime les couleurs renfermant l'indigo, on doit éviter de surchauffer des pièces, ce qui éclaircirait les couleurs. Si on imprime le bleu et le vert, la température de la mansarde ne doit pas dépasser 60° C.; dans les autres cas, elle peut atteindre 70-75° C.

Après l'impression des dessins chargés, il est souvent indispensable de laver les premières roulettes de la mansarde, sur lesquelles glisse le tissu encore humide, par suite de la viscosité assez grande des rongeants alcalins qui se déposent et saliraient les autres couleurs, d'où des mécomptes : les roulettes peuvent salir les fonds de pièces, le noir d'aniline peut se réserver, etc. La précaution indiquée est toujours à prendre après l'impression du jaune, ce rongeant salissant les roulettes plus facilement que les autres.

A suivre.

179

Sur le rouge de paranitraniline

Par M. C. KURZ.

La matière colorante rouge qui se forme dans la réaction de la paranitraniline diazotée sur le β-naphtol est très soluble dans les différentes amines, le phénol, etc.

Pour l'obtenir à l'état cristallisé, il suffit de chauffer le produit en poudre avec de l'aniline ou du phénol jusqu'à dissolution complète, puis de laisser refroidir.

Le produit cristallise en longues aiguilles fines d'un rouge bleuâtre, plutôt grenadine.

La constatation de ce fait m'a conduit à en tirer parti dans l'impression, et cela de deux manières :

1° Pour rendre le rouge de paranitraniline développe sur la fibre plus solide au frottement;

2° Pour doser sur la fibre la quantité de composé azoïque qui s'y fixe par teinture.

Un grand désagrément du rouge de paranitraniline est de lâcher au frottement, malgré les traitements d'acidage et de savonnage qui suivent généralement le passage du tissu en solution diazoïque.

Ce défaut est probablement dû à ce qu'il se fixe mécaniquement, sur la fibre, un excès de matière colorante rouge que ne peuvent enlever les traitements en usage cités plus haut.

J'ai donc pensé à utiliser la propriété que possède la matière colorante elle-même de se dissoudre dans l'aniline, le phénol, et autres produits de la série aromatique, pour enlever l'excès de ce corps sur la fibre, et j'ai obtenu, par ce moyen, des rouges beaucoup plus solides au frottement.

C'est le phénol, dont l'emploi est aussi le plus commode, qui m'a donné les meilleurs résultats, et voici comment j'opère :

Les tissus passés en solution diazoïque sont traités comme d'habitude, c'est-à-dire lavés, acidés, lavés, savonnés.

On les traite alors de nouveau dans les cuves de teinture pendant vingt minutes ou une demi-heure, au bouillon, par une solution de :

Eau bouillante.....	1 lit.
Phénol.....	0 gr. 2

On lave ensuite et on sèche.

Outre que les tissus ainsi traités lâchent beaucoup moins au frottement et à la sueur, le rouge prend une teinte plus vive, et les blancs, s'il y en a, deviennent meilleurs.

On peut ajouter ou non du savon au bain de phénol, le résultat reste le même et le procédé convient aux tissés comme aux filés.

J'essaie d'habitude la résistance des teintes au frottement et à la sueur en frottant les tissus à essayer avec un tissu blanc humecté d'une solution étendue d'acide acétique.

Dosage du rouge fixé sur la fibre. — Quand on chauffe dans l'aniline ou le phénol, à l'ébullition, un morceau de tissu teint en rouge de paranitraniline, il se décolore rapidement, et au bout de quelques instants devient complètement blanc.

Pour doser exactement la matière colorante fixée, on pèse, après l'avoir préalablement séché à 80° C., un décimètre carré du tissu teint.

On introduit cet échantillon enroulé sur lui-même dans un filtre de Soxhlet suspendu dans le col d'un ballon muni d'un réfrigérant descendant, et contenant 50 centimètres cubes d'aniline.

On chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que l'aniline qui retombe du réfrigérant ait complètement décoloré le tissu, que l'on retire, lave à l'alcool, à l'éther ou à l'acide chlorhydrique étendu, sèche à 80° C. et pèse.

On ne peut, malheureusement, contrôler l'analyse, en séparant et pesant la matière colorante dissoute dans l'aniline, car ce colorant, en partie attaqué, ne peut être extrait de la solution, et tous les efforts faits en ce sens ont été inutiles.

Je cite à titre de renseignement les quantités que j'ai dosées sur quelques tissus teints :

	Par décimètre carré.
Batiste fine ou nansouk.....	0 gr. 034
Satin 27 : 40.....	0 gr. 043
Finette grattée à l'envers.....	0 gr. 092
Pilon-flanelle gratté des deux côtés..	0 gr. 108

Si on compare ces chiffres avec le rendement théorique calculé sur les matières premières employées, on s'aperçoit qu'il se perd beaucoup de ces produits pendant la teinture, et que le rendement en rouge fixé sur le tissu est d'environ 60 à 70 % de la quantité théorique.

Le bordeaux d'α-naphtylamine étant également soluble dans le phénol et l'aniline, on peut aussi le doser de la même façon sur le tissu, mais la méthode est un peu moins exacte, car le tissu, au lieu de se décolorer complètement, comme c'est le cas pour la paranitraniline, conserve toujours une légère teinte rose violacée qui, bien que très faible, est une cause d'erreur.

Si on n'a pas à sa disposition de filtres de Soxhlet pour faire ces dosages, on peut se contenter de faire bouillir l'échantillon dans le phénol ou l'aniline, en ayant soin de changer trois ou quatre fois l'aniline pendant l'opération.

Smichov, mars 1898.

183

ESSAI RATIONNEL DE RÉSISTANCE DES MATIÈRES COLORANTES FIXÉES SUR LE COTON

Par M. Émile BLONDEL.

Il arrive fréquemment dans les industries de la teinture et du tissage que, pour caractériser ou qualifier une teinture, ou une étoffe teinte, on lui adjoint l'un des termes suivants :

Grand teint, *bon teint* ou *petit teint*.

Si ces indications sommaires ont pu paraître suffisantes à une certaine époque, cela tenait évidemment au nombre relativement restreint des éléments mis en cause, à la similitude des méthodes qui permettaient une assimilation logique.

C'est ainsi que les genres garancés ont toujours été les plus appréciés, jusqu'à l'apparition du noir d'aniline avec lequel elles constituent de nos jours encore, et à juste titre, la classe des colorants *grand teint*.

Cette qualification se trouve amplement justifiée par leurs qualités de résistance aux alcalis, aux acides, aux hypochlorites ainsi qu'à la lumière et à l'air.

Un genre intermédiaire se place immédiatement après, et qui certes a peut-être joui de la plus grande prépondérance : *le bleu d'indigo*, moins résistant seulement à la lumière et aux agents atmosphériques que les précédents, moins intimement lié à la fibre, et par conséquent très peu résistant au frottement.

Le qualificatif *grand teint* eût été exagéré : on peut obtenir avec le bleu de méthylène des couleurs plus solides à l'usage ; d'autre part, sa grande résistance aux réactifs chimiques devait le placer au-dessus des couleurs *bon teint*.

Aussi l'a-t-on toujours désigné nominalement *bleu indigo*, ce qui semble une suffisante et juste distinction.

Pour les genres *bon teint*, la nomenclature s'étendant forcément, la qualification devient plus large.

Nous n'entreprendrons pas l'énumération des nombreuses couleurs qu'elle embrasse : nous nous contenterons d'indiquer des types auxquels il est toujours aisé de les rattacher.

Ce sont, en général, les couleurs chromées, ou teintes sur mordants d'alumine, de fer ou de chrome, avec des matières colorantes naturelles ou artificielles autres que la garance ou l'alizarine. Tels les couleurs cachou grenat et composites, les noirs au campêche chromé et les gris ou modes qui en dérivent, de même que ceux au tannin et à ses homologues, et enfin les couleurs métalliques du genre chromate de plomb neutre ou basique, douées d'une grande résistance à l'air, mais solubles dans les alcalis ou les acides.

Pour la troisième classification, sans entrer dans le dédale des couleurs artificielles rendues plus ou moins adhérentes sur fibre par pure précipitation, tels les azoïques sulfonés dont le carmin d'indigo a été jadis un type d'identité, comme fixation au moins, elle comprenait toutes

les couleurs fugaces à base de campêche ou de bois rouges : lima, santal ; de bois jaunes : cuba, curcuma, rocou, virées plutôt que fixées en présence de la fibre, sur laquelle elles ne présentaient généralement qu'une résistance des plus éphémère aux simples agents atmosphériques.

La pratique la plus courante de caractérisation, en dehors de la désignation originelle, parfois suffisante, consistait à faire bouillir le fil ou l'étoffe dans un bain de lessive de soude ou de cendres.

A part les couleurs de la première catégorie et le bleu d'indigo, bien peu subissaient victorieusement cette épreuve.

Un bain d'hypochlorite de soude (eau de Javelle) achevait de fixer la conviction.

La deuxième catégorie supportait plus ou moins bien l'épreuve, suivant sa durée, suivant la concentration du bain, mais quelque altération qu'il en résultât, il subsistait une teinte qui, sans être toujours l'expression de la couleur primitive, permettait au moins de compter sur un bon reste de coloration. C'était dans beaucoup de cas, comme cela arrive aujourd'hui avec les nouvelles matières colorantes, une couleur convertie.

Pour la troisième classification, la caractérisation était plus simple, et le résultat plus tangible, en ce sens qu'il ne pouvait subsister, et qu'il ne subsistait généralement plus rien du tout.

Nous n'avons fait qu'ébaucher, dans ce court préambule, la série des colorants employés jusqu'à l'apparition du noir d'aniline, nous référant à des types bien caractérisés, très répandus, et encore largement employés.

Les milliers de colorants artificiels qu'ont fait naître les beaux travaux de la chimie organique offrent des caractères d'assimilation infiniment plus laborieux et délicats à étudier.

Si bien peu de ces couleurs présentent réunis les caractères de solidité désirables, un grand nombre, au moins, offrent des qualités qui en recommandent l'emploi dans bien des cas.

Aussi devient-il surtout nécessaire, dans le choix auquel conduit leur application, d'être bien mis à même de préjuger des qualités que l'on recherche.

L'utilité absolue de cette connaissance ne s'applique pas seulement à ces nouvelles couleurs, elle s'applique à toutes.

S'il est difficile de trouver réunies toutes les qualités, au moins faut-il rechercher celle qui paraît la plus nécessaire.

Si par exemple on doit teindre en bleu une étoffe destinée à une exposition constante à la lumière, pour rideaux, on emploiera judicieusement le bleu cyanure inaltérable sous cette influence, plutôt que l'indigo qui se décolorerait assez rapidement, quoique l'un soit totalement décoloré par les alcalis, alors que l'autre y résiste très bien.

Il ne faut pas pour cela espérer pouvoir faire, de tous ceux que leur industrie ou leur commerce oblige à se renseigner sur la résistance des couleurs qu'ils sont susceptibles d'employer, des experts capables de les caractériser, et d'en connaître toutes les qualités, tous les défauts.

C'est, à notre avis, le rôle du professionnel, qui, lui, au contraire, doit être fortement documenté à ce sujet.

Les mots et les définitions en pareille matière sont, dans la bouche de gens peu ou mal initiés, de mauvais arguments.

Les uns appelleront grand teint une étoffe qui pourra bouillir longuement dans une lessive alcaline sans se modifier sensiblement, et la désignation pourra se trouver justifiée dans certains cas, infirmée dans d'autres, tout en opérant sur la même matière colorante.

Prenons le rouge Congo ou un de ses homologues, par exemple, en tissu unicolore.

Dans le cas précité, il se comporte absolument comme une couleur grand teint.

Combien, de bonne foi, ont subi cette impression !

Prenons maintenant cette couleur associée dans un tissu avec du blanc, et soumettons ce tissu à la même épreuve. A n'en pas douter, la couleur est faux teint, puisqu'elle macule le blanc, qui, suivant les circonstances de l'expérimentation, se sera totalement confondu avec le rouge.

Que d'exemples du même genre on pourrait citer aujourd'hui !

A côté de ce fait, un grand nombre de couleurs bien fixées, soit basiques, soit substantives, chromées, cuivrées ou diazotées et copulées, avec des amines ou des phénols appropriés ; des couleurs engendrées sur tissu ou filé préparés au naphtol, sont susceptibles de fournir des coloris très résistants.

Il est donc nécessaire, si l'on veut s'éclairer sur la valeur relative de ces innombrables matières colorantes, variées dans leurs genres, comme dans leurs applications, de faire usage d'une méthode réunissant deux avantages primordiaux :

1° Fournir des résultats appréciables en toutes circonstances.

2° Être susceptible de comparaison, sans exiger la concomitance dans l'expérimentation.

C'est en partant de ce principe que nous avons établi dans notre laboratoire, pour notre usage personnel, un mode opératoire qui nous fournit depuis plusieurs années les résultats les plus satisfaisants.

Nous y avons été amené par l'exagération manifeste que nous avons mainte fois rencontrée, dans la pratique, d'épreuves mal définies qui, loin d'éclairer, ne peuvent que fausser tout jugement.

Nous n'avons pas la prétention d'avoir rien innové : nous avons seulement cherché à réglementer une méthode que nous jugions mal

appliquée et impropre à fournir des renseignements utiles.

Le meilleur moyen de déterminer la résistance d'une étoffe teinte n'est-il pas de la soumettre à l'influence à laquelle son usage la destine ?

Mais encore faut-il mesurer l'énergie de l'épreuve au strict nécessaire.

Établir une méthode qui ferait ressortir comme excellentes toutes les couleurs serait le digne pendant de celle qui les ferait toutes juger mauvaises.

C'est ce que nous avons voulu éviter en en indiquant une susceptible de fournir, avec toutes les couleurs, dans les tons les plus clairs comme dans les plus foncés, des renseignements appréciables et constamment comparables, ce qui nous paraissait le point capital.

Les couleurs basiques bien fixées résistent suffisamment au savon bouillant, pendant quelques minutes, et si, dans ce cas particulier, la question de temps bien réglé est un facteur de concordance suffisant, il n'en est pas de même pour les couleurs substantives directes, ou plus ou moins modifiées dans leur nature chimique par les sels métalliques ou par copulation.

La solubilité plus ou moins grande de ces matières colorantes, dans un milieu alcalin plus ou moins vaste, le poids du textile mis en cause, celui du blanc ajouté comme témoin, sont autant de facteurs dont il importe de tenir sérieusement compte.

Suivant l'étendue du bain de savon, suivant le poids de l'étoffe colorée et son rapport avec le blanc, toutes choses égales d'ailleurs, les résultats peuvent être très différents.

Ce sont ces diverses considérations qui, dans la pratique de cette opération, nous ont conduit à adopter les dispositions suivantes :

Nous préparons un bain de savon pour épreuve, que nous appelons *normal*, avec :

Eau distillée ou de pluie, filtrée..... ..	10 lit.
Savon blanc de Marseille.....	50 gr.
Carbonate de soude (sel Solvay 92°).....	10 —

Au flacon contenant ce bain est relié un tube exactement jaugé à 100 c. c. disposé pour assurer automatiquement l'emplissage à la jauge, opération qui se fait très aisément à l'aide d'une double poire à compression.

Une pince placée à l'extrémité du tube, sur un caoutchouc de jonction, permet l'écoulement du liquide mesuré.

On introduit celui-ci dans une capsule appropriée, cuivre ou porcelaine, établie à l'extrémité d'un fléau de balance qu'un curseur permet d'équilibrer exactement.

Cette disposition est adoptée en vue de maintenir, par addition d'eau distillée, la concentration normale et constante, à mesure que l'évaporation se produit.

On porte à l'ébullition, on introduit alors 1 gramme de textile teint et 0gr,50 de textile blanc liés ensemble, on fait bouillir exactement dix minutes, après quoi on lave et sèche.

Les conditions de l'expérience étant aisément conformes dans des expériences successives, les résultats en sont rigoureusement comparables, et pour des essais de matières colorantes, si nous avons soin d'opérer sur des types teints au même pourcentage, la comparaison est facilement et justement appréciable.

Hâtons-nous de dire que cette méthode, susceptible d'éclairer ceux qu'intéresse la fabrication des tissus de couleurs associées au blanc, n'est pas exempte d'interprétation.

Les couleurs qui résistent bien et ne maculent absolument pas le blanc sont rares, et peuvent inspirer une sérieuse confiance.

Une couleur qui grise ou bleute faiblement le blanc, tout en étant inférieure, n'en est pas moins applicable.

Il n'en est pas de même si la bavure est jaune ou rouge.

Les résultats les plus pratiques et les plus intéressants sont ceux qu'en peut tirer le professionnel pour établir sa conviction à l'égard des nombreux produits qui lui sont journellement offerts.

Nous avons donné plus haut un exemple de ce que peuvent les mots et les expressions dans l'interprétation d'une qualité.

Il est aisé de citer d'autres cas.

Le noir d'aniline, le rouge d'alizarine et le bleu d'indigo, qui sont des couleurs d'une solidité rare et incontestable, ont, le plus souvent, le grave inconvénient de salir au frottement. Or, depuis que les couleurs directes ont permis de produire des teintes très résistantes au lavage et relativement bonnes à la lumière, ces qualités sont vivement recherchées pour des genres destinés à l'usage du corps ou du vêtement. Et nous avons souvent vu opposer comme grand teint les secondes aux premières.

C'est donc une pure question d'interprétation.

Toutes les étoffes ne sont pas en effet destinées à subir les mêmes influences.

Un rouge destiné à figurer des liteaux pour linge de table devra surtout pouvoir supporter les lessives que l'usage de ce dernier oblige à employer au blanchissage, de même que le chlorage que ces tissus subissent au blanchiment appliqué parfois après la fabrication.

Le rouge d'alizarine est tout indiqué, comme le serait l'indigo, le noir d'aniline.

S'il s'agit d'une étoffe dans laquelle le fil de coton associé à la laine devra subir un dur foulage, opération mécanique qui désagrège les matières colorantes qui ne font qu'adhérer à la fibre, sans l'avoir pénétrée, les diamines ou les couleurs sur naphtol offriront une résistance incomparablement plus grande.

On les considérera donc dans ce cas comme grand teint.

L'épreuve devra se faire alors autrement. Si l'étoffe à fabriquer ne contient pas de blanc, le

choix sera vaste, car à froid un grand nombre de couleurs directes peuvent facilement supporter l'action alcaline sans se modifier sensiblement.

Si le fil de couleur doit être associé à des blancs, il sera bon de fouler à la main en bain de savon un écheveau de couleur avec un de blanc jusqu'à ce que la couleur ait cessé de baver.

La pureté du témoin blanc donnera la valeur de la couleur que l'on se propose d'employer.

Faute de procéder à ces essais, on s'expose parfois à de graves mécomptes.

La méthode rationnelle que nous avons indiquée plus haut permet une juste appréciation, mais il ne faut pas oublier qu'elle est, pour les couleurs directes, un peu brutale : bien peu en sortent victorieusement.

Elle peut convenir aux plus exigeants. Les résultats qu'elle montre bons sont de nature à inspirer toute confiance.

On peut pour le tissage se contenter dans bien des cas de la suivante, qui fournit une appréciation satisfaisante.

Dans la stricte quantité d'eau chaude (45°-50° C.) nécessaire à les bien mouiller, on savonne fortement à la main un écheveau de couleur et un de blanc ; après dix minutes d'un traitement énergique, on vide l'eau, et on recommence autant de fois que cela paraît nécessaire, jusqu'à ce que la couleur ait cessé de baver ; on rince et sèche.

Cette manière d'opérer, n'étant autre que celle des lavandières, suffit dans la plupart des cas.

La résistance au lavage n'est pas le seul désidératum des étoffes colorées.

Leur résistance aux agents atmosphériques a aussi une importance capitale.

Malheureusement l'inconstance des agents mis en cause rend la mesure de cette épreuve beaucoup plus délicate à réglementer.

En principe, nous estimons que l'on doit exposer à une lumière modérée, l'ouest non masqué, perpendiculairement sous châssis avec accès d'air.

Dans ces conditions, une exposition de trente jours de pleine lumière, mai, juin, juillet, août, doit laisser de sérieux vestiges de la coloration première.

Il est évident que pour des articles spéciaux, tentures extérieures, rideaux, etc., on peut avoir à rechercher des couleurs présentant le maximum de résistance à la lumière.

Le nombre en sera malheureusement très réduit, du moins jusqu'à ce que de nouvelles découvertes apportent sous ce rapport un progrès qui serait bien accueilli.

Actuellement, ce n'est que par un choix judicieusement approprié à l'emploi qu'il est possible d'obtenir telle ou telle qualité de résistance qui se trouve être la caractéristique de chaque matière colorante, et bien peu, il faut le reconnaître, les réunissent toutes.

Nous avons souvent entendu dire : « On ne sait plus faire de couleurs solides comme autrefois. »

C'est une très grave erreur : on oublie, d'un côté, le très petit nombre de couleurs dont faisaient usage nos devanciers comparé à celui que nous pouvons offrir aujourd'hui.

D'autre part, on oublie surtout que le bas prix du coton a réduit dans bien des cas celui qui l'emploie à rechercher des couleurs plus en rapport comme prix avec la matière employée et la marchandise fabriquée.

Actuellement, des milliers de genres les plus divers, les plus fantaisistes, les plus séduisants par l'éclat et la diversité de leurs coloris, sont fabriqués en Normandie et peuvent sans crainte soutenir la vieille réputation de grand teint de cette industrie.

Et, sans présomption ni forfanterie, qu'il nous soit permis de dire qu'il y a bien quelque mérite à imiter sur coton les nuances si variées de la soie et de la laine, quand pour ces dernières la nature de la fibre exclut les exigences que commandent l'usage et la résistance aux lessives de cette bonne panacée le coton, qui, capable de tout subir, doit aussi pouvoir tout supporter.

NOUVELLES COULEURS

AZOFUCHSINE G (*Bayer*) ; LANAFUCHSINE S G (*Cassella*).

Nous avons déjà parlé (cette *Revue*, 1898, p. 107) des lanafuchsines SB et SG de la maison Cassella, couleurs se rapprochant par leurs propriétés des azofuchsines de la maison Bayer. Il y avait donc intérêt à les examiner comparativement.

Les lanafuchsines ont un ton moins violacé et moins agréable que les azofuchsines : en teinture, l'unisson est aussi bon pour les unes que pour les autres. Voici comment ont été teints les échantillons n°s 29 et 30 (1).

(1) Ces teintures ont été faites sous la direction de M. E. Chappat, de la maison Guillaumet, de Suresnes, dont la réputation n'est plus à faire. Nous remercions ces messieurs de leur aimable obligeance.

Pour un poids de laine s'élevant à 620 gr., on a pris :

Eau	130 litres.
Acide sulfurique pour corriger le bain	1 ½ °/₀₀ du bain.
— teindre	5 °/₀ de la laine.
Sulfate de soude	10 °/₀ —

Dans ce bain, on a fait tourner le morceau quelques minutes à tiède, puis on a ajouté le colorant à raison de 2 °/₀ du poids de la laine et on a monté au bouillon qu'on a maintenu une heure.

Alors on a rincé, essoré et apprêté sans gommer.

Dans la pratique, pour la teinture en pièces, il faudrait diminuer la quantité d'eau et la ramener à environ 30 à 35 fois en moyenne le poids du tissu.

Les teintures ainsi faites dans les mêmes conditions et sur le même tissu ont été exposées à la lumière du 28 février au 8 avril 1898; les parties A des échantillons nos 29 et 30 montrent le résultat de cette exposition, qui a été très favorable à la résistance des couleurs; on peut la considérer comme bonne.

Soumises pendant 1/2 heure à l'action d'une solution de savon à 5 gr. par litre, chauffée à 60° C., les nuances ne se sont pas altérées, les bains se colorant un peu en rose.

La potasse, l'ac. chlorhydrique et l'ammoniaque en solutions concentrées font virer les nuances au jaune; la lanafuchsine reste un peu plus violacée que l'azofuchsine après l'action de l'ammoniaque.

En résumé, les qualités de ces couleurs sont très bonnes; on le savait déjà pour les azofuchsines, dont une nouvelle marque, l'*azofuchsine G*, vient de paraître, il était intéressant de le constater pour les *lanafuchsines*, question de nuance mise à part. L. L.

BRUNS SDP ET SDM (*Poirrier*).

Ces deux nouvelles couleurs appartiennent à la classe des azoïques et au groupe du *rouge Saint-Denis* (oxyazoïques). Elle teignent directement le coton et les tissus mixtes laine et coton en nuances allant du beige au marron foncé, résistant beaucoup mieux que le rouge Saint-Denis au savon et à la lumière.

Teinture du coton. — On monte le bain en y dissolvant, à l'ébullition, 20 % du poids du coton de carbonate de soude, puis le colorant et, après dissolution de ce dernier, on ajoute 20 % de sel et entre le coton débouilli. La teinture demande 1 h. à 95° C., on rince et sèche.

Pour assurer davantage l'unisson, il est bon de passer le coton teint, dans un bain d'ac. sulfurique au millième. En conservant les bains de teinture, on économise une forte proportion de colorant. On opérera, par exemple, pour avoir des teintures semblables, avec les bains suivants :

	Premier bain.	Bain de garnissage.
Colorant	5 %	3 %
Sel	20 %	10 %
Carbonate de soude	20 %	5 %

L'échantillon n° 31 a été teint avec 2 % de *brun* SDP et l'échantillon n° 32 avec 5 % de *brun* SDM.

Un traitement au bichromate et au sulfate de cuivre augmente la résistance des bruns au lavage et à la lumière, en même temps que leur nuance devient plus jaune. On opère à 35° C. avec les proportions suivantes :

Bichromate de potasse	3 %
Sulfate de cuivre	3 %
Acide sulfurique	3 %

Tissus mixtes. — On teint sur bain de sel marin monté à raison de 10 gr. par litre; on commence à 25° C. et on monte lentement à 90° C. On y reste 1/2 heure, on laisse refroidir à 50° C. en lissant continuellement.

On lève ensuite le tissu, on le lave, puis on avive en bain léger d'ac. sulfurique, on rince à nouveau et on sèche. C'est de cette façon qu'ont été teints les échantillons nos 33 et 34, l'un avec 5 % *brun* SDP, l'autre avec 5 % de brun SDM.

Tout en étant plus résistants que le rouge Saint-Denis, ces nouveaux bruns lâchent au savonnage et teignent les blancs comme la plupart des colorants directs. L. L.

ALIZARINE SAPHIROL (*Bayer*).

Ce nouveau bleu pour laine paraît des plus intéressants, et quand son prix élevé, qui ne permet de l'employer actuellement que dans les nuances claires, aura diminué, nous croyons qu'il sera d'un emploi fréquent. Les essais de résistance à la lumière n'étant pas terminés, nous n'indiquerons aujourd'hui que la façon dont l'échantillon qui a servi aux essais a été teint.

Pour 0 k. 900 de laine, le bain de teinture renfermait 180 litres d'eau (proportion à diminuer dans la pratique). Après addition d'ac. sulfurique (5 % du poids de la laine) et de sulfate de soude (20 % du poids de la laine), on a teint avec 1 % d'alizarine saphirol en entrant à chaud et portant au bouillon que l'on maintient 1 h. 1/4. On lave, sèche et apprête (échantillon n° 35). L. L.

L'ENSEIGNEMENT PRATIQUE DE LA CHIMIE

Par M. Léon LEFÈVRE.

L'année dernière, j'ai parlé, dans cette *Revue* (1), de la création d'un laboratoire pour l'enseignement pratique de la teinture et de l'impression. Malheureusement, la maladie et la mort du regretté Horace Koechlin ont empêché l'exécution de ce projet.

Cette idée, cependant, mérite d'être reprise, et il serait à souhaiter qu'un centre industriel prit l'initiative de la création d'une école de chimie plus spécialement consacrée à ces industries qui exigent aujourd'hui, à côté de la pratique, tant de connaissances théoriques. Il est profondément regrettable que cet enseignement soit si délaissé dans notre pays. J'ai indiqué, dans un autre travail (1), quel rôle important l'étude de la chimie, plus particulièrement de la

(1) *Revue gén. des mat. col.*, 1897, I, 59, 83.

(1) *Revue gén. des mat. col.*, 1897, I, 98.

chimie organique, avait joué dans l'évolution industrielle si prodigieuse de nos voisins. Ces progrès considérables et si rapides ne sont plus niés par personne; mais cela ne suffit pas de constater le mal, il faut le combattre et en faire disparaître, ou du moins atténuer, les effets. Pour cela, il faut lutter, lutter à outrance, sans trêve, sans relâche.

Or, comment pourrions-nous le faire avec chances de succès si nous ne sommes par armés pour le bon combat? A mon avis, il n'y a plus de temps à perdre, l'heure des résolutions viriles a sonné; si nous voulons un avenir meilleur, il faut aviser sans tarder et développer notre enseignement scientifique et technique.

Il ne faut pas l'oublier et le crier sans cesse bien fort : l'avenir est à la science; l'industrie, chaque jour, devient plus scientifique. Malheur à ceux qui entreront en lice sans être suffisamment outillés! Ils se débattront péniblement contre le flot toujours montant du progrès, et finiront par être noyés au milieu de ces méthodes nouvelles, de ces procédés compliqués qui nécessitent une compréhension et une application constantes de la théorie.

*
* *

Créer de toutes pièces une école de chimie est une grosse affaire qui nécessite des sacrifices considérables, sur lesquels il ne faudrait pas lésiner; mais, hélas! les difficultés budgétaires actuelles opposent un infranchissable obstacle aux meilleures volontés; on doit le regretter, oh! combien! Mais ce que l'État, à l'heure présente, est incapable de faire, pourquoi ne le ferait-on pas avec des ressources locales. N'existe-t-il pas en France une ville, un département, une chambre de commerce, des industriels même, pour comprendre combien il serait intéressant et important, aux fins mêmes de leur industrie, de fonder une école qui deviendrait une pépinière où les maisons de leur région trouveraient des jeunes chimistes qui, à de solides connaissances théoriques, joindraient des notions pratiques aussi développées qu'on peut le faire dans une école. Et il est bien rare que, dans une ville industrielle, il n'existe pas déjà un enseignement auquel on pourrait joindre ou juxtaposer une école de chimie telle qu'il faut la concevoir pour obtenir de bons résultats.

D'abord, je crois qu'une école de chimie, pour produire des élèves capables de rendre service dès leur entrée dans l'industrie, doit se spécialiser, et, à côté des notions générales indispensables, son enseignement doit être dirigé en vue de l'industrie de la région où elle est située : elle sera métallurgique dans un centre minier, électro-chimique dans un autre; elle s'occupera de teinture et d'impression là où ces industries domineront. Le plus bel exemple que l'on puisse citer dans ce genre est l'École de chimie de Mulhouse qui, depuis sa fondation, a formé une véritable pléiade de chimistes coloristes, pour employer l'expression consacrée.

Ceci admis, voici, à mon avis, quel devrait être le programme général d'une telle école, programme qu'il serait facile de préciser et de développer selon les conditions locales et le but proposé. L'enseignement de la chimie comprendrait :

1° La chimie générale : minérale et organique;

2° La chimie analytique appliquée à l'industrie (méthodes volumétriques);

3° Un cours de chimie appliquée à l'industrie locale que l'on aurait en vue.

Des conférences faites par des gens du métier permettraient de traiter avec fruit les différentes questions pratiques se rapportant à cette industrie locale.

Les élèves recevraient, en outre :

Quelques notions ou rappel de mathématiques et de physique industrielle, particulièrement sur la chaleur et l'électricité.

Au point de vue pratique, des conférences seraient faites sur la mécanique appliquée, l'électricité, etc.

Le laboratoire avec le matériel nécessaire pour les manipulations scientifiques et techniques compléterait l'enseignement théorique.

Je suis convaincu qu'un tel programme, appliqué avec discernement et intelligence, produirait d'excellents élèves dont l'industrie tirerait le plus grand profit.

Pour réussir dans une entreprise de ce genre, je pense que, plus encore que l'argent, il faut des concours dévoués de gens du métier, voulant bien consacrer une partie de leur temps à faire un enseignement pratique.

Puissent ces lignes tomber sous les yeux de tels hommes, et puisse-t-il se trouver quelqu'un pour grouper leurs bonnes volontés et arriver à créer un établissement qui rendrait de si grands services, et en premier lieu à la région même qui prendrait l'intelligente initiative de sa création.

J'y aiderai de grand cœur, et cette *Revue* est à la disposition de ceux que tenterait cette noble tâche de doter leur pays d'une institution utile.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 13 avril 1898.*

La séance est ouverte à 6 heures et demie. — Présents : MM. Albert Scheurer, A. Brand, Feer, Galland, Grandmougin, Jaquet, Jeanmaire, Nœlting, Henri Schmid, Cam. Schœn, Stricher, Wehrlin, Weiss, Werner, Freyss; total : quinze membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Albert Scheurer a examiné la demande de prix, devise *Sol lucet omnibus*, mentionnée dans le dernier

procès-verbal. Ce travail ne répond pas à l'énoncé du prix N° 60, qui vise une étude comparative expérimentale de tous les procédés qu'on a proposés pour mesurer l'action chimique des rayons solaires, la détermination des qualités et du degré d'exactitude de chacun de ces moyens. Si l'auteur peut présenter ses expériences personnelles sur la pile à gaz et sur la réaction de l'iodure d'azote, il trouvera la Société industrielle disposée à les publier.

M. Albert Scheurer donne lecture d'un travail fait en collaboration avec M. Albert Brylinski, sur la teinture de colorants immédiats sur vingt mordants métalliques. — Le comité demande la publication de ces expériences au Bulletin.

MM. Stricker et Zubelen ont examiné la demande de prix, devise *Blauholz*, et concluent, dans leur rapport, que les conditions du prix ne sont pas remplies ; la méthode proposée est loin de donner des résultats suffisants.

M. Albert Scheurer, forcé de s'absenter, remet la présidence à M. Jaquet.

M. Jaquet donne lecture d'une note, accompagnée d'échantillons, présentée par M. Zubelen, sur une méthode d'essai des extraits de campêche, dont l'auteur se sert, depuis une dizaine d'années, dans la maison J.-R. Geigy, de Bâle. L'appréciation de la valeur de l'extrait se fait par comparaison au moyen de trois teintures : une, sur laine chromée, permet de juger l'hématéine ; la seconde, sur laine à mordants oxydants, donne la valeur en hématoxyline ; la troisième, sur coton non mordancé, indique le degré d'oxydation de l'extrait et sa teneur en produits tannants. M. Jaquet a confirmé, par des expériences, l'excellence de cette méthode. — L'impression du travail de M. Zubelen est votée et renvoyée à M. Stricker, qui veut bien se charger de le revoir; pour le livrer à la publication dans l'état où il est, il serait indispensable de l'accompagner d'une série d'échantillons que nous ne possédons pas.

Lecture est donnée d'une lettre de M. Jules Garçon, adressée à M. Albert Scheurer, concernant le projet d'une publication périodique d'extraits de brevets du domaine de la teinture et de l'impression. — Le comité renvoie ses observations à la prochaine séance.

M. Cam. Schœn a examiné la demande de prix, devise *Gomme des Vosges* : les résultats obtenus avec le produit le classent parmi les dextrines. Le rapporteur conclut que les conditions du prix ne sont pas remplies, et propose de classer la demande aux archives. — Adopté.

MM. Jaquet et Stricker ont soumis à l'essai les produits présentés au concours du prix N° 34, devise $C^{13}H^{20}O^{17}$: l'algine ne présente aucun intérêt comme épaississant et un intérêt très restreint comme apprêt ; les conditions du prix ne sont pas remplies.

Quoique l'ordre du jour ne soit pas épuisé, la séance est levée à 7 h. 10.

ROUEN. — *Séance du 11 mars 1898.*

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. Gustave Benner, Blondel, Buguet, Gascard père, Gascard fils, Kien, Lailler père, Lancesseur, G.-A. Le Roy, Michel, Léon Monet, Ostrowski, Piequet, Rivage, Henri Schultz.

Absent et excusé : M. Jean Reber.

Une circulaire relative au *Manuel de l'impression des tissus*, de M. le Dr Édouard Lauber, sera déposée à la bibliothèque, à la disposition de ceux qu'elle pourra intéresser.

M. G.-A. Le Roy donne lecture d'une note faisant suite au travail qu'il a présenté en 1890, sur le dosage du chlorure de soufre. Notre collègue est parvenu à simplifier encore ses procédés de dosage, et à leur donner toute la précision désirable. Le comité le remercie de sa communication, dont il demande la lecture en séance générale et l'insertion au Bulletin.

M. Piequet expose les diverses recherches qu'il a faites sur la préparation et les propriétés de la viscose ; d'après les échantillons qu'il soumet au comité, la cellulose ne serait pas à l'état de dissolution réelle, mais fortement gonflée et distendue seulement. En effet, après régénération, on retrouve cette cellulose avec la plus grande partie de ses propriétés physiques initiales, et en particulier avec son état fibreux, modifié mais non détruit.

La conséquence naturelle de cette constatation est que, suivant les usages auxquels est destinée la viscose, on devra partir d'une matière première appropriée : à fibres courtes lorsqu'il s'agira de l'impression ; à fibres aussi intactes que possible, au contraire, lorsque l'on voudra transformer la viscose, soit en pellicules ou enduits couvrants, soit en fils continus dont la résistance sera ainsi considérablement accrue.

Après échange d'observations sur ce sujet, il est entendu à nouveau que les travaux isolés des membres du comité continueront pour être réunis ensuite ; M. Kien voudra bien, en attendant, se charger de traduire pour la partie bibliographique de notre Bulletin l'article sur la viscose paru en février 1897 dans le *Journal de l'Institut Franklin*.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX ÉTRANGERS

Sur les substituts de l'indigo naturel dans la teinture de la laine, par Alfred Schmidt. (*J. Soc. Dyers et Colourists*, mars 1898, p. 63). Parmi les nombreuses couleurs dérivées du goudron de houille qui ont été proposées comme substituts de l'indigo naturel pour la teinture de la laine, les plus importantes sont, à part l'*indigo artificiel* lui-même, les mat. col. teignant sur mordants et en particulier les différents *bleus d'alizarine* et d'*anthracène*.

L'auteur fait d'abord ressortir tous les avantages de l'indigo artificiel sur le produit naturel. Ils ont déjà été indiqués et discutés dans cette *Revue* (t. I, p. 217, 378, et t. II, p. 90, 145).

Les différentes marques des bleus d'alizarine sont :

Les bleus d'alizarine W (signifiant propre à la teinture de la laine [*wool*]), X, XA, WR (rougeâtre) ; WRR (très rougeâtre) ; CW, WN, nouveau double ; S (soluble) ; W et SRW en pâte et en poudre, bleu foncé d'alizarine, WW et SW.

Les produits solubles (combinaisons avec le bisul-

lite de soude) se décomposent à 65° C. On trouve sur le marché les bleus d'anthracène WR, WG (verdâtre), WB.

Le bleu d'anthracène WGG, le plus vert, teint la laine sur mordants de Cr, et la laine non mordancée, sur bain acide en nuances plus rougeâtres que le carmin d'indigo.

La *solidité à la lumière* des bleus d'alizarine et d'anthracène est à peu près la même. Les nuances foncées seules résistent aussi bien que l'indigo.

Les bleus d'alizarine sont aujourd'hui en usage dans l'armée prussienne, qui les a adoptés après une série d'essais sur leur résistance à l'usage, comparée avec celle de l'indigo.

La résistance *au frottement et à l'usage* des bleus d'alizarine et d'anthracène est égale ou supérieure à celle de l'indigo. Les portions de tissu teintes avec ce dernier qui sont sujettes à un frottement journalier, comme le voisinage des boutonnières, etc., apparaissent, en effet, comme blanchâtres au bout d'un certain temps.

Le bleu d'alizarine résiste parfaitement à *l'eau bouillante*, tandis que la solidité du bleu d'anthracène n'est bonne que s'il a été chromé après la teinture.

Les tissus teints avec l'indigo et le bleu d'alizarine résistent également bien aux acides et peuvent être épaillés au moyen d'ac. sulfurique. Comme le bleu d'anthracène résiste moins bien, on emploie de préférence une solution de chlorure d'aluminium, afin de ne pas altérer la couleur.

Les bleus d'alizarine et d'anthracène, quoique moins solides aux alcalis (qui les verdissent) que l'indigo, présentent une résistance suffisante pour la pratique.

Les bleus précédents ainsi que l'indigo résistent bien au *soufre*.

L'auteur décrit ensuite, dans leurs moindres détails, les opérations du mordançage au chrome, puis de la teinture avec les bleus d'alizarine et d'anthracène.

R. L.

Sur quelques points différentiels entre l'indigo naturel et l'indigo artificiel, par J. Rhodes (*J. Soc. Dyers of Colourists*, mars et avril 1898). — Depuis l'étude des produits d'oxydation de l'indigo en 1840 par Laurent et Erdmann, et les recherches de Baeyer et Knop sur l'isatine en 1865, de nombreux chimistes (Baeyer, Knop, Nencki, Kükne, Jaffé, Caro, Kékulé, Claisen, Schadwell, Drewsen, Flimm et Schunck) ont travaillé à établir la constitution de l'indigo et à le préparer artificiellement. L'indigo pur de la Badische est le dernier produit synthétique. L'auteur a fait quelques expériences sur la pâte à 20 % de cette maison. Cette pâte serait plus épaisse qu'une pâte contenant 20 % d'indigo naturel, et un échantillon se serait pris en masse spontanément, ce qui fait croire à la présence d'une matière amylacée dans la pâte du produit synthétique.

L'auteur présente quelques essais d'impression avec l'indigo pur comparés avec ceux que donne l'indigotine dans les mêmes conditions par le procédé de réduction au glucose.

Les échantillons imprimés avec l'indigo artificiel perdent beaucoup au savonnage et les teintes sont plus faibles d'environ 10 % que celles qu'on obtient avec la même quantité d'indigotine naturelle. Cet inconvénient n'a pas lieu quand on imprime des mélanges d'indigo naturel (kurpah') et d'indigo de la Badische.

D'ordinaire on n'attribue aucune action à l'indirubine et au gluten de l'indigo naturel dans l'impression ; les faits précédents ne semblent pas s'accorder avec cette opinion. A la teinture, l'indigo artificiel s'est comporté comme à l'impression : une quantité trop grande d'indigo (20 à 25 %) parlait au lavage. Un essai de teinture avec de l'indigotine naturelle pure, ne renfermant ni rouge d'indigo ni colle, a également perdu 20 à 25 % au lavage. Cependant le produit de la Badische est absorbé plus rapidement et permet de diminuer le nombre des passages dans les cuves.

Les avantages qui résulteraient d'après le B. F. 267627 (1) de l'usage d'albumine, gélatine, savon, etc., ne se vérifieraient pas dans la pratique.

On obtiendrait de bons résultats avec un mélange de un quart d'une qualité inférieure d'indigo naturel et trois quarts d'indigo synthétique. Ce mélange permettrait aussi une grande économie de temps.

Dans l'*Indian Mercury* du 25 sept. dernier, le Dr Koppeschaar, se basant sur l'analyse microscopique et chimique, a prétendu que l'indigo pur n'était qu'un indigo naturel raffiné.

Dans la discussion, M. Raddiffe annonce qu'il a vainement essayé de déterminer une matière gommeuse dans la pâte d'indigo artificiel.

M. Lévy parle de l'article publié dans cette *Revue* (II, p. 90) par G. Kurz, qui se trouve en partie confirmé par les expériences de M. J. Rhodes. D'ailleurs M. Young a aussi obtenu de bons résultats avec l'indigo synthétique sur une grande échelle. Il a trouvé que la nuance obtenue était plus brillante avec le produit artificiel, qui permet en outre une économie de 2 à 3 % dans le prix de revient, ainsi qu'une économie de temps (trois passages au lieu de quatre) et un travail plus facile.

M. Rhodes indique dans sa réponse avoir fait quelques expériences avec le rouge d'indigo, qui donne un pourpre déjà décrit par Schunck ; il est moins solide au savonnage que le bleu de l'indigo naturel. Ses essais l'amènent à se demander si la part jouée par la colle d'indigo comme mordant dans le procédé de réduction au glucose était la même que dans la teinture.

R. L.

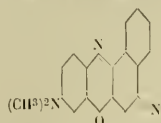
La *Badische anilin und soda Fabrik*, pour répondre aux critiques formulées contre l'absence dans son produit du rouge d'indigo et des matières protéiques, vient de publier une brochure sur ce sujet. Après avoir rappelé les travaux de MM. Schwarzenberg et G. Schwartz publiés dans le *Bulletin de la Soc. ind. de Mulhouse* (1837, p. 413), qui démontrèrent que le gluten et le brun de l'indigo n'avaient aucune influence sur la teinture et que le rouge n'augmentait ni la beauté de la nuance ni sa solidité, la Badische insiste sur ce point, qui nous paraît juste, que la bonne fixation et la nuance du bleu dépendent du montage de la cuve et de sa conduite, et que, dans de bonnes conditions opératoires, l'indigo pur fournira des résultats aussi avantageux à tous les points de vue que l'indigo naturel. L'addition à la cuve de colle ou de substances protéiques n'a pas pour but de remplacer les matières étrangères que renferme l'indigo naturel, l'action de ces matières est aussi efficace sur les deux produits.

L. L.

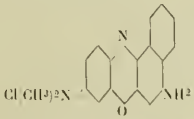
Sur le bleu de Nil. — Dans la séance du 17 mars de la *Société russe de chimie*, M. W. G. *Schaposchnikow* a fait une communication préliminaire sur la *consti-*

(1) Voy. *R. M. C.*, II, 87.

tution du bleu de Nil et ses rapports avec le bleu de Meldola. Dans son *Traité des matières colorantes*, M. Lefèvre a adopté la formule de constitution généralement admise pour le bleu de Nil et, s'appuyant sur le fait que, d'après ses expériences inédites, cette matière colorante ne se laisse pas diazoter



M. Schaposchnikow a trouvé que le bleu de Nil pouvait être facilement diazoté en se plaçant dans certaines conditions, c'est-à-dire en le dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la couleur brune de la solution passe au vert, refroidissant et introduisant la quantité voulue de nitrite de soude. Lorsqu'on coule la solution diazoïque dans l'alcool, on obtient une solution qui présente tous les caractères de la solution du bleu de Meldola, transformée en base, la matière colorante ainsi obtenue régénère du bleu de Nil en chauffant sa solution alcoolique avec de l'ammoniaque. On savait déjà que les amines réagissent avec le bleu de Meldola, mais on n'avait pas remarqué jusqu'ici les relations qui paraissent exister entre cette couleur et le bleu de Nil pour lequel l'auteur, tout en se réservant de poursuivre son étude, propose la formule de constitution :



(Extrait de la *Chemiker-Zeitung*, 1898, p. 310.) F. R.

* *

L'intéressant résultat auquel est arrivé M. Schaposchnikow n'est pas pour moi suffisant pour démontrer la présence de NH^2 dans le bleu de Nil, car on peut renouveler les mêmes objections qui ont été faites à M. Kerhmann, lorsqu'il a diazoté l'aposafranine en milieu très sulfurique. Il faudrait prouver que, dans les circonstances spéciales où les auteurs se placent, la diazotation s'opère par un mécanisme analogue à celui qui a lieu dans les conditions ordinaires. Il ne serait pas impossible que le groupe NH lui-même subisse, dans le mode opératoire employé, une transformation analogue à celle auquel donne lieu NH^2 dans les conditions normales de diazotation.

Je n'entends pas affirmer l'existence, dans le bleu de Nil, plutôt d'un groupe NH que d'un groupe NH^2; j'ai eu soin dans mon *Traité* de faire suivre la formule d'un ?; mais, à mon avis, les preuves sont encore insuffisantes pour se prononcer définitivement dans un sens ou dans l'autre. L. L.

Préparation de matières colorantes dérivées des composés hydroxylés de la série aromatique, au moyen du courant électrique, par MM. F. Aleteld et W. Vaubel (*Chemiker-Zeitung*, t. XXX, p. 297). — Après avoir rappelé les travaux de Goppelsroeder et de Drechsel sur un sujet analogue, les auteurs rendent compte des recherches qu'ils ont faites eux-mêmes avec la résorcine et ses dérivés.

Les essais ont été exécutés en plaçant la substance à expérimenter en solution aqueuse, neutre, faiblement acide ou faiblement alcaline dans l'espace anodique, tandis que, dans l'espace cathodique, se trouvait un acide inorganique ou un de ses sels solubles en sorte que non seulement l'oxygène dégagé à l'anode, mais encore l'action de l'acide en question, participent à la réaction. Le liquide anodique était maintenu continuellement en mouvement au moyen d'un agitateur. Le courant était de 5 à 5 V, 5 à 10 A par m² de surface d'électrode; la température et la concentration ont peu d'influence. Les produits finaux varient suivant la nature de l'acide employé; c'est ainsi qu'avec la résorcine on a obtenu des matières colorantes fournissant les nuances suivantes :

	Sur laine.	Sur coton.
a) avec HCl.....	Brun jaunâtre.	Gris brun.
b) — H^2SO^4.....	Rouge brun.	Brun.
c) — $HNzO^3$.....	Brun jaunâtre.	Gris.
d) — $HNzO^2$....	—	Bleu gris.

Ces produits se présentent sous la forme de substances noires et brillantes, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool; les auteurs pensent qu'ils ont quelque analogie avec le produit qu'on obtient par l'action de l'ammoniaque sur la résorcine; ils supposent que les résidus acides s'additionnent à la résorcine, puisqu'il y a oxydation; on sait, en effet, que lorsqu'on fait passer de l'ammoniaque sèche dans une solution de résorcine de l'éther, il se forme, d'après Malin, un produit d'addition $C^6H^4(OH)^2NH^3$ qui s'oxyde très facilement à l'air pour fournir un composé du genre de l'orcéine.

L'acide gallique et l'acide tannique se transforment, comme la résorcine, en matières colorantes qui se fixent sur mordants; en faisant réagir les résidus acides sur les fluorescéines, les auteurs ont obtenu des rouges de diverses nuances suivant la nature de l'acide; les éosines subissent aussi une modification sous l'influence des acides avec l'aide du courant électrique. Les matières colorantes obtenues avec les fluorescéines sont peut-être analogues à celles que Willm, Bouchardat et Girard avaient obtenues autrefois par l'action de l'hypochlorite de soude sur une solution faiblement alcaline de fluorescéine. Les naphtols et leurs dérivés sulfoniques, ainsi que les dioxynaphtalènes, fournissent aussi des matières colorantes par la réaction que les auteurs signalent et qu'ils se proposent d'étudier de plus près. F. R.

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

INORGANIQUES. — **Perfectionn. apportés à la fabrication simultanée des ac. sulfurique et chlorhydrique** [*Schneider*] (B. F. 270996, 8 nov. 97-18 fév. 98).

On fait barboter un mélange de Cl et de SO^2 dans de l'eau pure ou additionnée de SO^2H^2 on on dirige ce mélange dans des tours à chicanes (Gay-Lussac).

La chaleur dégagée par la réaction suffirait pour séparer HCl, qui s'échappe par le haut, de SO^4H^2, qui se concentre par le bas.

Production de nitrites alcalins ou alcalino-terreux [*J. et A. Mc Gougan*] (B. F. 271890, 4 nov. 97-16 fév. 98).

On chauffe ensemble du sulfure de plomb (galène) avec un alcali et son nitrate; selon les proportions employées il se forme, comme produits secondaires, des plombates, plombites, oxydes de plomb, ainsi qu'un sulfate alcalin que l'on sépare du nitrite par cristallisation.

Préparation de sels halogènes d'argent dits colloïdes solubles dans l'eau [*Chem. fab. v. Heyden*] (B. F. 272135, 12 nov. 97).

Procédé et appareil pour la fabrication de solutions concentrées d'ozone [*Sprunger*] (B. F. 272088, 18 nov. 97).

Ozoniseur industriel [*Andreoli*] (B. F. 268865, 19 juil. 97, add. du 23 nov. 97).

Nouveau mode de production de chlorure de zinc ou de zinc et de chlore [*Hæpfner*] (B. F. 271193, 11 oct. 97-26 janv. 98).

ORGANIQUES. — **Prépar. d'ac. sulfiniques aromatiques** [*Bayer*] (add. du 29 oct. 97-15 fév. 98 au B. F. 262787 du 4 fév. 97).

Remplacement de Cu métallique par l'oxydule, l'hydrate d'oxydule ou le sullite cuivreux. Ex: 9 k. 3 d'aniline dans 150 k. SO^4H^2 à 20 % sont diazotés; on introduit ensuite 15 k. SO^2 et, en agitant, 15 k. d'oxydule en pâte, la température ne dépassant pas 5° C. Quand l'azote ne se dégage plus, on extrait avec l'éther.

Nouveau procédé pour la prépar. d'aldéhydes aromatiques [*Bayer*] (B. F. 270334, 8 sept.-28 déc. 97).

On fait agir HCl et CAz sur un carbure ou un éther de phénol en présence de $AlCl^3$ et on décompose les produits formés, qui répondent à la formule $HAz = C\left\langle \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \right.$. Ex. : Dans 10 k. anisol contenant 10 k. $AlCl^3$, on fait passer HCl sec à 30-40° C. et verse ensuite dans une solution concentrée d'acide cyanhydrique additionnée de glace. Puis on distille l'aldéhyde et l'anisol que l'on sépare par le bisulfite. On peut aussi additionner le mélange d'anisol et de $AlCl^3$, d'un sel de l'ac. cyanhydrique et faire passer un courant continu de HCl.

Prépar. de *p.* et de *m.*-nitroanisidine et matières colorantes dérivées [*Thann et Mulhouse*] (B. F. 271908, 4 nov. 97-16 fév. 98).

Acéto-*o.*-anisidine	NO^3H.	SO^4H^2 à 66° B.	Acide acétique cristallisé	Tempér	Rendement en *p.*	*m.*	*di.*
20 k.	120 k. 38° B.	»	100 k.	A froid.	66	34	»
10 k.	8.4 k. 40° B.	10 k. / 16 k. 8	10 k.	0° C.	»	100	»
12 k.	200 k. 41° B.	»	»	25-10° C.	75	25	»
12 k. 3	9 k. 35 42° B.	123 k. / 40 k.	»	0° C.	»	100	»
15 k.	50 k. 46° B.	»	»	10-40°	71	23	6

Après saponification on dissout 10 p. du mélange *p.* et *m.* dans 80 p. SO^4H^2 à 25 %, puis ajoute 100 p. d'eau. Le dérivé *p.* se précipite seul; il fond à 139-140° C.; le *m.*, qui se précipite par la soude, fond à 117-118° C. Tous deux diazotés donnent des couleurs avec les phénols et amines. Le *p.*, avec le β-naphtol, fournit un rouge bleuâtre se dégradant en rose, le *m.* un jaune orangé.

Prép. de l'ac. phtalaldéhyde [*Monnet*] (B. F. 271986, 8 nov. 97-18 fév. 98).

La solution provenant de l'oxydation de la phtaline par le permanganate contient de l'ac. oxalylbenzoïque et de l'ac. phtalique. Additionnée de 3 mol. d'aniline pour 1 mol. du 1er acide et chauffée 1/2 h. à 80-100° C., elle fournit du phtalate d'aniline qui reste en solution et un nouveau sel qui cristallise en paillettes un peu jaunes. Ce sel, chauffé à l'ébullition avec 6 p. de xylène commercial, perd CO^2 et, à froid, on trouve un composé benzylidénique fusible à 374° C. Traité au b.-m. par 10 p. d'eau, de SO^4H^2 ou de HCl à 10 %, il se dissout; on refroidit, filtre et extrait à l'éther. L'ac. *o.* phtalaldéhyde fond à 87-88° C. Si on traite par l'aniline, sans eau, l'ac. *o.*-oxalylbenzoïque, on a un corps insoluble fondant au-dessus de 250° C., non transformable en ac. aldéhyde.

Fabrication d'ac. oxalique et d'oxalates [*Goldschmit*] (B. F. 272084, 10 nov. 97-24 fév. 98).

On chauffe, 30 à 45', à 400-410° C., 1 p. de formiate de soude avec 4 p. de carbonate de soude, il se dégage de l'hydrogène et on trouve un mélange d'oxalate et de carbonate que l'on sépare par cristallisation.

Fabrication de l'ac. oxalique et d'oxalates [*Goldschmidt*] (B. F. 272084, 10 nov. 97).

Purification de la glycérine brute en vue de son raffinage [*Jouvène*] (B. F. 272207, 16 sept. 97).

Préparation du cyanure de méthyle [*Vincent*] (B. F. 272613, 29 nov. 97).

Procédé pour produire le phénol en poudre par l'emploi de l'anhydride d'ac. borique [*Lutze*] (B. F. 271280, 11 oct. 97-26 janv. 98 et add. du 3 nov. 97).

Procédé et appareil pour les productions de gaz formaldéhyde [*Parragei*] (B. F. 272031, 9 nov. 97).

Procédé industriel d'épuration de glycérines [*Hennebutte*] (B. F. 259968, add. du 4 nov. 97).

PHARMACEUTIQUES. — **Fabrication de l'adénine et des adénines acoylés** [*Boehringer*] (B. F. 271118, 8 oct. 97-20 janv. 98).

Fabrication de l'hétéroxanthine, de la paraxanthine et des hypoxanthines méthylés [*Boehringer*] (B. F. 271119, 8 oct. 97-20 janv. 98).

Fabrication des oxypurines et de leurs dérivés alcoylés en partant des trichloropurines [*Boehringer*] (B. F. 271156, 9 oct. 97-20 janv. 98).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Fabrication de nouveaux colorants polyazoïques** [*Geigy*] (B. F. 270151, 2 sept.-21 déc. 1897):

Les tétrazoïques de la formule A : $\alpha - N = N -$ ac. $\gamma - N = N - P - N = N - \beta$, se combinent en solution alcaline avec 1 mol. ac. γ, puis avec 1 mol. *m.*-diamine, le groupe diazo α réagissant plus facilement que le groupe β; les colorants noirs formés répondent à la formule B: ac. $\gamma - N = N -$ ac. $\gamma - N = N - P - N = N -$ *m.*-diamine (B. F. 238621, D. F. 86110).

En opérant avec 2 mol. de *m.*-diamine ou diphénol, on arrive aussi à des colorants noirs sans que l'on constate la formation d'un produit intermédiaire (B. F. 201779 add.). Mais en travaillant en solution acide, cet intermédiaire se forme, et si l'on

part de *A* on obtient: *m.*-diamine — N = N — ac. γ — N = N — P — N = N — β, produit se copulant facilement avec une 2e mol. d'ac. γ, par ex. pour donner :

C : *m.*-diamine N = N = ac. γ — N = N — P — N = N — ac. γ. Couleurs isomériques avec B et s'en différenciant par des nuances plus bleues, plus intenses, plus résistantes au lavage.

Dans la formule ci-dessus, P = *p.*-phénylène, toluylènediamine, benzidine, tolidine, diaminodiphénoléther, diaminostilbène, etc.

Fabrication de mat. color. allant du bleu au vert soluble dans l'eau (*Cie Par.*) (B. F. 270584, 18 sept. 97-7 janv. 98).

On copule les diazodialcoylphénosafranines avec la β-naphtylamine. Ex. 8 k. diéthylphénosafranine (1 mol. *p.*-aminodiétbylaniline + 2 mol. d'aniline), 500 k. d'eau, 8 k. HCl (33 %), 1 k 4 NO^2Na. Le diazoïque est introduit dans une solution de 2 k. 8 β-naphtylamine, 2 k. 3 HCl (55 %) et 250 k. d'eau.

Le colorant, précipité par le sel après quelques heures, teint en bleu vert le coton mordancé ou non en tannin. — Suit une série de safranines.

Add. du 27 sept. 97-15 janv. 98. — On remplace la β par l'α-naphtylamine : on a des colorants bleu pur teignant les fibres animales et le coton mordancé ou non en tannin.

Production de nouv. mat. col. teignant le coton sans mordant (*Gerber*) (B. F. 270663, 22 sept. 97-10 janv. 98).

Emploi de l'*o.*-toluidine comme produit intermédiaire en place de naphtylamine. Ex. 9 k. 2 benzidine diazotée sont mêlés, à 0° C., avec 5 k. 35 *o.*-toluidine dissoute dans la quantité théor. de HCl dilué ; on neutralise ensuite par l'acétate de sodium. Après quelques heures d'agitation, le produit intermédiaire se précipite. On redissout dans HCl, diazote à nouveau avec 3 k. 5 NO^2Na et combine à 24 k. d'aminonaphtolsulfo G. Le colorant teint le coton en noir violet qui, diazoté sur fibre et développé en *m.*-toluylènediamine ou β-naphtol, donne des noirs bien nourris.

Le tétrazodiphénylazotoluène combiné avec les produits suivants :	Donne les nuances suivantes :
Acide β-naphtylaminesulfonique Brönner	Rouge.
— naphtionique	Rouge.
— α-naphtylaminesulfonique 1 : 7	Bordeaux.
— α-naphtolsulfonique 1 : 4	Violet bleuâtre.
— aminonaphtolsulfonique G (en solution acide)	Rouge violet.
— aminonaphtolsulfonique G (en solution alcaline)	Noir.
— *m.*-toluylènediaminesulfonique	Orangé.
— aminonaphtoldisulfonique 2 : 8 : 3,6	Noir bleu.
— amidonaphtoldisulfonique H.	Bleu.
— α-naphtoldisulfonique 1 : 4 : 8.	Violet bleuâtre.
— dioxynaphtalènesulfonique S.	Bleu.
— chromotropique	Gris bleuâtre.
— salicylique	Jaune.
— β-naphtylaminedisulfonique R.	Rouge.

Le tétrazodianisolazotoluène combiné avec les produits suivants :	Donne les nuances suivantes :
Acide naphtionique	Pourpre.
— α-naphtylaminesulfonique 1 : 7	Bordeaux.
— α-naphtolsulfonique 1 : 4	Bleu.
— aminonaphtolsulfonique G (en solution acide)	Violet bleuâtre.
— aminonaphtolsulfonique G (en solution alcaline)	Noir vert.
— aminonaphtoldisulfonique 2 : 8 : 3 : 6	Noir bleu, verdâtre.
— aminonaphtoldisulfonique H.	Bleu pur.
— α-naphtoldisulfonique 1 : 4 : 8.	Bleu.
— dioxynaphtalènesulfonique S.	Bleu verdâtre.
— chromotropique	Bleu.
— β-naphtylaminedisulfonique R.	Rouge bleuâtre.

Fabrication de mat. col. disazoïques primaires en partant de l'aminonaphtoldisulfo K (*Kalle*) (B. F. 271070, 7 oct. 97-24 janv. 98).

L'ac. K (α_1-α_2-aminonaphtol-α_2-β_3-disulfo) (Voy. E. P. 515°1, D. P. 93700, B. F. 265227) se combine à 2 mol. de diazoïque, soit en solution alcaline acétique et même fortement chlorhydrique, ce qui est impossible avec son isomère H. Ex. I : 32 k. 6 de sel de soude de K, 1000 k. d'eau et 14 k. HCl sont combinés au diazo de 9 k. 3 d'aniline dans 30 k. HCl et 6 k. 9 nitrite. Après 8 h., on introduit la 2e mol. de diazoïque venant de 14 k. 3 α-naphtylamine, 25 k. HCl et 6 k. 9 nitrite. On accélère la réaction en ajoutant de l'acétate de soude, et précipite la couleur ; elle teint la laine en noir bleuâtre.

Ex. II : ac. K < azo-α-naphtylamine / azo-aniline.

teint la laine en noir verdâtre.

Ex. III : ac. K < azo-aminoazobenzène / azo-aniline

teint la laine en noir verdâtre.

Ex. IV : ac. K < aminobenzylsulfo / α-naphtylamine

teint la laine en noir bleuâtre.

Production de matières colorantes disazoïques noires (*Act. Gesell.*) (B. F. 271600, 23 oct. 97-7 fév. 98).

Dans les colorants renfermant l'α-naphtylamine comme amine intermédiaire, l'introduction comme premier composant des amines sulfonées carboxylées ou hydroxylées (sulfanilique, aminosalicylique, aminophénolsulfo, etc.) conduit à des couleurs sans valeur technique; au contraire, la *p.*-aminodiphénylamine donne des couleurs noires très intenses, ce qui n'avait lieu jusqu'ici qu'avec les dérivés de la naphtylamine comme premier composant.

Ex. I. 26 k. 4 *p.*-aminodiphénylamine sulfo (*Ber.*, **24**, 3798), 6 k. 9 NO^2Na et HCl sont coulés dans 14 k. 5 α-naphtylamine et 14 k. 3 HCl ; on ajoute assez d'acétate de soude pour neutraliser l'ac. minéral et remue 24 h. Le colorant intermédiaire se dépose ; on le purifie à l'aide de son sel de soude. On prend 41 k. 8 de ce sel, 6 k. 9 NO^2Na et HCl dilué et froid, et copule à 22 k. 4 α_1-naphtol-α_2-monosulfonique maintenu alcalin avec CO^3Na^2 ; après 36 h., on isole la couleur qui, sur bain acide, teint la laine en noir bleuâtre.

II. aminophényl.-*p.*-tolylaminesulfo + α-naphtylamine + β-naphtol-β_2-β_3 disulfo R. Teint la laine en noir verdâtre.

III. *p.*-aminodiphénylamine disulfo + α-naphtylamine + β-naphtol. Teint la laine en noir bleuâtre.

Production de couleurs disazoïques teignant les mordants métalliques (*Action Gesell.*) (B. F. 272199, 15 nov. 97-28 fév. 98).

On copule l'*o.*-amino-phénol, chloré, nitré ou

chloro-nitré, avec l'α_1-α_2-aminonaphtol-α_2-sulfo; l'o.-aminophénol seul ou même *p.*-sulfoné fournit des colorants peu riches.

Ex. 14 k. α-naphtylamine diazotée sont ajoutés à une solution neutre de 24 k. α_1-α_2-aminonaphtol-α_2-sulfo de Na. Le colorant formé, on ajoute 54 k. de carbonate de soude et le diazo de 21 k. 5 **4-6** dichloro *o.*-aminophénol dans 400 k. d'eau, 22 k. HCl, 7 k. nitrite, à 5° C. ; on agite quelque temps, puis chauffe à 60° C. et précipite par le sel. Le colorant est une poudre brun noir, à éclat bronzé soluble en bleu violet dans l'eau ; la soude fait passer au bleu, et HCl précipite ; la solution sulfurique est bleu verdâtre. Il teint la laine en noir violet qui passe au noir par un traitement au chrome.

Production d'un colorant noir direct pour coton (*Man. Lyon.* B. F. 271909, 4 nov. 97-16 fév. 98).

On chauffe, à 140° C., 15 k. d'oxydinitrodiphénylamine action du **1-3** dinitro **4** chloro-benzène sur le *p.*-aminophénol, avec 75 k. Na^2S cristallisé, et 30 k. de soufre et un peu d'eau. Quand la masse devient sèche, on monte à 160° C. Le colorant est employé tel quel, il teint directement le coton.

THIAZINES. — **Fabrication de mat. col. directes pour coton par fusions de dinitranilines 1.2.4 et 1.2.8 avec du soufre et des sulfures alcalins** (*Cie Par.* B. F. 270135, 1er sept. 97-21 déc. 97).

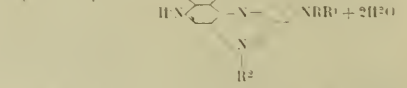
Dans 18 k. Na^2S et 7 k. 5 S chauffés à 150° C., on introduit 6 k. dinitraniline et chauffe 4 h. à 180°-190° C. Le mélange est ensuite sorti et chauffé dans un fourneau, sur un vase plat, 4 h., à 230°-240° C. La masse poreuse à éclat métallique se dissout dans l'eau en vert sale et teint sur bain de sel de soude ou de sulfure alcalin, à froid ou à chaud, ce qui la différencierait du noir solide et du noir Vidal, l'un teignant seulement en bain de sulfure chaud ou froid, et l'autre en bain de sel ou de soude, mais à chaud et non à froid.

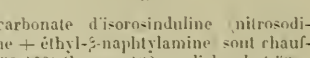
Production de colorants par l'action de chlorure de soufre sur les aminophénols (*Man. Lyon.* B. F. 271388, 16 oct. 97-2 fév. 98).

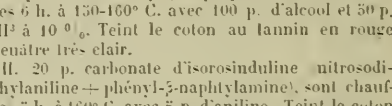
On chauffe lentement jusqu'à 190-200° C., au réfrigérant ascendant, 50 k. *p.*-aminophénol avec 550 k. chlorure de soufre. Il se dégage HCl et la masse pulvérisée, traitée par l'eau bouillante, est solubilisée par la soude. Le sel formé se dissout en noir bleu dans l'eau et teint directement sur bain de sel le coton en noir bleu. On peut prendre l'*o.* et le *m.*-aminophénol (brun), le *p.*-amino-*o.*-crésol noir et la *p.*-oxydiphénylamine (violet brun). Ces couleurs seraient différentes de celles résultant de l'action du soufre sur les aminophénols en présence d'alcali.

SAFRANINES. — **Production de nouvelles mat. col. de la série des safranines** (*Act. Gesell.* B. F. 271572, 22 oct. 97-7 fév. 98).

On chauffe les bases d'isorosindulines, en l'absence d'ac. minéral, avec certaines amines primaires; la substitution, au lieu de se faire dans le noyau benzénique (Fischer et Hepp, *Ber.*, 1896, 361 et 2752 se fait dans le naphtalène et les colorants fournissent la réaction verte caractéristique des rosindulines :







I. 2 p. carbonate d'isorosinduline (nitrosodiméthylaniline + éthyl-β-naphtylamine sont chauffées 6 h. à 150-160° C. avec 100 p. d'alcool et 50 p. NH^3 à 10 %. Teint le coton au tannin en rouge bleuâtre très clair.

II. 20 p. carbonate d'isorosinduline (nitrosodiéthylaniline + phényl-β-naphtylamine), sont chauffées 5 h. à 160° C. avec 5 p. d'aniline. Teint le coton au tannin en violet bleuâtre.

Comme amines employées : III. *p.*-phénylènediamine; IV. éthylamine; V. *m.*-toluylène-diamine; VII. *p.*-nitraniline; VIII. *p.*-sulfanilique; IX. *p.*-aminosalicylique; X. aminoazobenzène; XI. fuchsine; XII. safranine; XIV. *p.*-toluidine.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Fabrication de mat. col. solides à l'alcali de la série du triphénylméthane** (*Cie Parisienne* add. du 15 oct. 97-1er fév. 98 au B. F. 268558 du 8 juil. 97).

Application du procédé de l'add. du 23 juill. au **1. 3. 6.** méthoxynaphtalène disulfo. La couleur, soluble dans l'eau en bleu vert, teint la laine en vert solide à l'alcali.

PHTALÉINES. — **Prépar. de nouvelles mat. col. appartenant à la classe des *m.*-aminophénolphtaléines** (*Badische* B. F. 186697, du 31 oct., add. du 27 août-23 déc. 97).

On part du monobenzyl-*m.*-aminophénol obtenu en chauffant, 5 h., à 200° C., parties égales de résorcine et de benzylamine. La base forme une huile pâteuse et son chlorhydrate une masse cristalline soluble dans l'eau.

Ex. I. Le produit intermédiaire diméthyl (14 k. 2) ou diéthyl (15 k. 7) *m.*-amino-phénol et ac. phtalique est chauffé, à 175° C. avec 12 k. HCl benzyl-*m.*-aminophénol et 15 bisulfite de K. Les couleurs, peu solubles dans l'eau, donnent avec l'alcool une solution rouge jaune avec belle fluorescence orangée; elles sont plus belles et plus vives que les homologues de l'add. du 1er fév.

L'ac. sulfurique concentré les transforme en colorants pour coton et l'ac. fumant en colorants pour laine.

OXYQUINONES-ANTHRACÈNE. — **Prépar. de nouvelles mat. color. noires dérivées de la naphtazarine** (*Badische* B. F. 270373, 10 sept.-30 déc. 97).

On condense la naphtazarine avec une amine aromatique en présence ou non d'un agent de conden-

sation (ac. borique, acétique, etc.); on sulfone ensuite. Ex. I. On verse, en agitant, 200 k. d'aniline et 600 k. ac. acétique à 30 % dans une pâte de naphtazarine contenant 20 % de couleur; on ajoute 200 k. ac. borique et chauffe 12 h. à 40° C. On verse dans l'eau, et filtre; le produit peut directement être employé en pâte.

II. On mélange intimement 100 k. naphtazarine sèche et 100 k. d'aniline; après 24 h., à 15° C., on reprend par 100 k. HCl et 500 k. eau, filtre, lave et sèche. Voici les réactions de quelques couleurs :

	ASPECT du colorant en poudre.	SOLUTION dans la soude caustique.	SOLUTION dans l'acide sulfurique concentré.
Aniline.....	Noir bleu.	Violet.	Violet.
o.-toluidine..	Brun.	Violet brun.	Violet rouge.
p.-toluidine..	Brun.	Violet rouge.	Violet rouge.
α-naphtylamine.....	Noir bleu.	Vert bleu.	Violet.
β-naphtylamine.....	Noir bleu.	Bleu.	Violet.

Pour solubiliser ces couleurs : 1° on chauffe 5 h., au b.-m., 100 k. de produit avec 500 k. SO^4H^2 monohydraté ou, 2° 2 h. à 95° C., 800 k. de produit, pâte à 20 % avec 200 k. bisulfite à 38° B. Ces couleurs teignent en noir la laine chromée.

Fabrication de nouvelles mat. col. [*Cie Par.*] (B. F. 270387, 10 sept. 97-4 janvier 98).

20 k. dichloroanthrachrysonedisulfo (action de Cl sur une solution chaude aqueuse d'anthrachrysonesulfonique), sont chauffés, 5 h., à 150° C., avec 140 k. d'aniline. L'excès d'aniline enlevé, le liquide est acidifié à chaud par l'ac. acétique, la couleur cristallise par refroidissement; II. On chauffe au b.-m. avec 140 k. *m.*-xylidine et 10 k. ac. borique. Le chlore est remplacé par l'amine et les couleurs teignent la laine chromée.

COULEURS NATURELLES. — **Perfectionn. dans la fabrication des teintures** [*Marchlewski, Wilson et Stewart*] (B. F. 270719, 24 sept. 97-13 janv. 98; Voy. E. P. 9477[06] et 21498[98], *R. M. C.*, I, 1897, 159 et 397).

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MORDANÇAGE ET FIXAGE DES COULEURS. — **Application du vanadium à la teinture** [*Mines de Yauli*] (B. F. 270552, 27 sept. 97-27 janv. 98).

On traite les fibres, 20′, à 25-30° C., dans un bain oxydant pour transformer la cellulose en oxycellulose, matière inaltérable (?) et attirant les couleurs; puis on passe dans le bain de teinture dont la force varie suivant la nuance à obtenir :

	Bain oxydant.	Bains de teinture. faible.	fort.	extra-fort.
Eau.....	100 k.	800	800	1000
HCl à 22° B.....	1,8	12	12	13
Chlorate de K.....	6,5	8	4	4
Chlor. de Vn($VO^4$2HCl3HO).	0,01	0,1	0,1	1
Aniline.....	»	6	6	10
Bichromate de K.....	»	»	6	4
SO^4H^2.....	»	»	»	600 c. c
Perchlorure de fer.....	»	»	»	600 c. c

Pour rendre inverdissable, on passe le noir en bain de bichromate (320 gr.), ac. sulfurique (1500 gr.) et sulfate de fer (2 k.) dans 500 lit. d'eau.

Nouveau mode de mordançage pour noir d'aniline [*Marot et Bonnet*] (B. F. 271703, 26 oct. 97-9 fév. 98).

On passe directement le coton en écheveaux, en pièce ou en bourre, non débouilli dans des mordants alcoolisés (1/5 du liquide est de l'alcool méthylique à 90°), sans changer leur teneur en sel d'aniline et produits oxydants, ce qui évite tout débouillage et, pour le coton en écheveaux, le rinçage et le séchage auxquels on procède le plus souvent avant de mordancer.

Fixage des couleurs par la vapeur [*Vve Gaydet et fils*] (B. F. 270175, 7 sept.-22 déc. 97).

Ce procédé permettrait : 1° l'emploi en impression de toutes les couleurs noir diamant, sulfonecyanines, dérivés de benzidine, etc., qui ordinairement se réduisent et se décomposent au vaporisage; 2° le mélange à la vapeur d'air ou d'autres gaz, ce qui permet certaines réactions; 3° il ménage les fibres.

Il consiste dans l'adjonction d'un aspirateur (ventilateur, pompe à air, éjecteur à vapeur, etc.) aux cuves à vaporiser, ce qui permet de régler à volonté la pression et la température, tout en fournissant à la couleur la chaleur et l'humidité nécessaires. Pour économiser la vapeur, on a intérêt à régler la température à l'aide d'un chauffage séparé (tuyau à ailettes, double fond, etc.), l'aspiration ne servant

A. Arrivée de la vapeur détendue pour fixer.
A′. Arrivée de la vapeur pour l'aspirateur.
B. Tuyauterie d'aspiration.
B′. Échappement de l'aspirateur.
M. Tube indicateur du vide et de la pression.
T. Orifice ménagé pour le thermomètre.
R. Robinet pour l'air ou un gaz quelconque.
G. Récipient extérieur où est lâchée la vapeur qui est ensuite aspirée après avoir traversé la matière qui se trouve dans C, récipient intérieur.

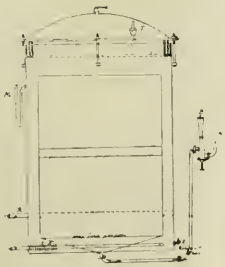


Fig. 101.

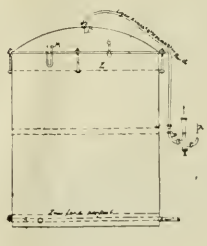


Fig. 102.

Dans l'appareil ci-contre (fig. 102), le récipient intérieur G est supprimé. La matière est placée directement dans le grand récipient, et maintenue en place par le couvercle perforé E.

V. Arrivée de la vapeur pour chauffer le serpentin à ailette K, monté sur le récipient intérieur, dans le but d'élever la température au point voulu.

plus, la vapeur seule est mélangée à de l'air ou autres.

Les figures 101 et 102 représentent une application de ce vaporisage à pression et à basse température à un appareil à vaporiser la laine chinée système Vigoureux. L'appareil (fig. 101), outre le tuyau de chauffage et l'aspiration, offre un dispositif spécial pour l'arrivée de la vapeur sur la matière. Celle-ci se trouve dans un récipient intérieur que la vapeur entoure avant d'être aspirée par la laine, ce

A. Entrée de l'air ou des gaz à injecter.
B. Barboteur pour l'entrée de la vapeur et de l'air fournis par le compresseur.
I. Compresseur-injecteur de la vapeur et de l'air ou d'un gaz quelconque nécessaire à la marche de l'opération.
V. Entrée de la vapeur pour le compresseur.
D. Récipient réchauffeur ou réfrigérant de l'air ou des gaz aspirés.
P. Papillon ou robinet réglant la quantité d'air ou de gaz à injecter.
G. Robinet de la prise d'eau.
E. Extracteur du récipient.
Q. Extracteur du serpentin.
S. Serpentin pour réchauffer ou refroidir le récipient au degré voulu.

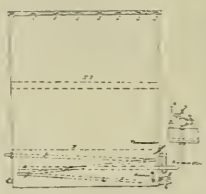


Fig. 103.

V'. Entrée de la vapeur ou du mélange réfrigérant dans le serpentin.
R. Tuyau de refoulement du mélange venant du compresseur-injecteur.

qui amène une température et une pression plus uniformément réparties.

Nouveau procédé de fixage des couleurs par la vapeur et par l'air ou différents gaz. (*Ve Gaydet et fils*) B. F. 270704, 27 sept. 97-11 janv. 98).

Ce brevet est une suite au précédent : les fig. 103 et 104 représentent des appareils à vaporiser en

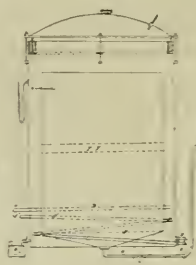


Fig. 104.

A. Entrée de la vapeur pour le fixage.
B. Tuyau percé de trous pour l'intr. de la vapeur de fixage.
V. Entrée de la vapeur pour l'aspirateur.
I. Aspirateur de la vapeur ayant servi au fixage.
F. Faux fond perforé.
F'F'. Double fond distant à séparer la matière par couches pour faciliter le passage de la vapeur.
D. Récipient réchauffeur ou réfrigérant de l'air ou de gaz aspirés.
S. Serpentin ou tuyau à ailettes pour régler la température.
G'. Robinet d'entrée de l'air ou des gaz.
E'. Extracteur pour l'eau condensée pendant l'opération.
Q'. Extracteur du serpentin.
R'. Tuyau de sortie de la vapeur et de l'air ou des gaz qui ont servi à vaporiser.
V''. Entrée de la vapeur ou du mélange réfrigérant dans le serpentin.

masse la matière chinée (Vigoureux ; celui de la figure 103 fonctionne par compression, celui de la figure 104 par aspiration.

TEINTURE. — **Appareil de teinture des traits de la laine peignée** (*Schmidt*) B. F. 270499. 15 sept. 97-6 janv. 98). Voir aussi E. P. 4853[97]).

Le bâti A (fig. 105) porte l'appareil composé de deux réservoirs C et E superposés. C ayant un fond B. La paroi de C renferme un certain nombre de conduits *a* (fig. 106 et 107) séparés par des cloisons *d*. A travers le fond B, des tuyaux à vapeur passant dans des boites à étoupes arrivent dans les conduits *a* jusqu'au tiers de leur hauteur, un conduit sur deux seulement reçoit ces tuyaux ; comme dans l'appareil il y a douze conduits *a*, il y aura seulement six entrées de vapeur *f* (fig. 109). Deux tubes *gg* (fig. 110) servent de vidange.

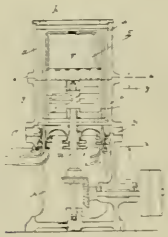


Fig. 105.

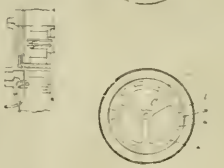


Fig. 106.

Fig. 107.

Fig. 108.

Fig. 109.

Fig. 110.

Dans le réservoir C est disposée une turbine D sur l'arbre W traversant le fond B. Les palettes de cette turbine sont obliques et dirigées vers le bas. Le réservoir E est ouvert et reçoit le dispositif F contenant les bobines ; il est aussi entouré de conduits qui sont la prolongation des précédents, et est fermé par un cercle *h* dont les bords couvrent les conduits *a*.

La couleur dissoute est introduite dans C et les bobines sont suspendues dans la partie E. la turbine D est mise en marche et la vapeur introduite dans les conduits *a*. Elle barbote dans la teinture, l'échauffe et la fait monter dans les conduits *a* d'où elle se répand sur les bobines et retombe dans le réservoir *e* où la turbine D la mélange avec le liquide qui y est resté et qui est chaud. La disposition des palettes de la turbine fait pression sur le liquide et le chasse par les conduits en même temps qu'il se produit une aspiration à travers les bobines. Les avantages seraient : 1° Mélange intime du colorant et de l'eau évitant tout dépôt, d'où teinture uniforme ; 2° chauffage rapide et uniforme du bain et maintien de cette température ; 3° protection des fibres ; 4° le liquide en ébullition ne déborde pas.

Mode d'installation pour le blanchiment et la teinture du coton filé et principalement du coton en bobines (*Reschl*) (B. F. 271272, 13 oct. 97-27 janv. 98).

Outre les installations de pompes, canalisation

d'eau et de vapeur, on dispose une chaudière à cuire *b* horizontale (fig. 111) recevant des caisses percées montées sur des chariots en bois, en fer ou en

Fig. 111.

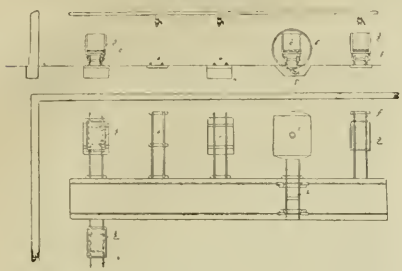


Fig. 112.

bronze. On charge les bobines en *a* (fig. 112) dans une caisse dont les dimensions sont telles qu'il est inutile d'échafauder les bobines ou d'employer des fuseaux en caoutchouc pour éviter un entassement compact.

L'un des caissons *g* garni de bobines est introduit dans la chaudière *b*, à l'aide du chariot transporteur *h*; après la cuisson, la caisse *g* passe au chlorage en C, à l'acidification en *e* et au rinçage en *f*, et enfin les bobines sont séchées. Aussitôt qu'un wagon quitte une section, il est remplacé par un nouveau.

L'avantage de cette méthode serait de réaliser une économie de matériel et de main-d'œuvre.

Nouvel appareil à teindre les matières textiles en écheveaux et tissus de bonneterie [*Collot*] (B. F. 271934, 9 nov. 97-16 févr. 98).

La cuve A (fig. 113) est munie d'une tubulure B pour amener le liquide, d'une autre C pour faire le vide, et elle est traversée par un arbre D tournant entre des douilles en bronze munies de chevilles en graphite pour éviter le graissage à l'huile. Cet arbre porte deux tourteaux E supportant la cuve à teindre F, de section annulaire et munie de cloisons longitudinales S (fig. 114) empêchant la matière traitée de participer au mouvement de la cuve. Chaque compartiment ainsi fermé possède une ouverture qui

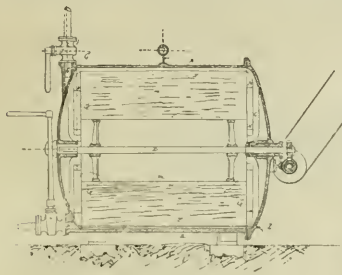


Fig. 113.

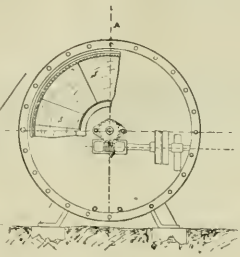


Fig. 114.

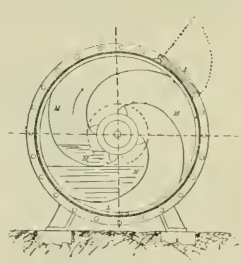


Fig. 115.

permet de le charger; les parois de la cuve F sont en tôle perforée ou treillis métallique; ses extrémités sont à doubles parois GG' pleines de diamètres différents, et réunies entre elles par deux cloisons H en forme de développantes (fig. 115). La matière introduite dans les compartiments de la cuve F, on ferme la cuve A au moyen du tampon I et l'on fait tourner l'arbre D portant la cuve F et les roues à tympan HH' en même temps que l'on fait le vide aussi complet que possible; le mouvement facilite le départ de l'air des matières.

Quand le vide atteint 6 à 8 cent. de mercure, on ouvre le robinet K pour introduire le bain de teinture (4 à 5 fois le poids de la matière) qui du reste baigne complètement les matières contenues dans la cuve. Pendant la marche, les roues latérales à tympan élèvent continuellement le liquide en l'agitant pour le déverser à travers les tôles perforées sur la matière à teindre.

Après 15 ou 20', le vide étant maintenu, on fait rentrer l'air par T, ouvre K pour la sortie du bain épuisé et accélère le mouvement de D pour obtenir un essorage partiel des matières. S'il est nécessaire de chauffer, il suffit de faire passer la vapeur par le serpentin L.

Système d'essoreuse centrifuge sécheuse [*De la Commune*] (B. F. 272113, 11 nov. 97-28 fév. 98).

On sèche directement la matière essorée dans le panier de l'essoreuse ; à cet effet, on fait communiquer celui-ci avec une chambre chauffée dont l'air

Fig. 116.

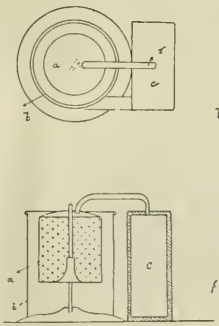


Fig. 118.

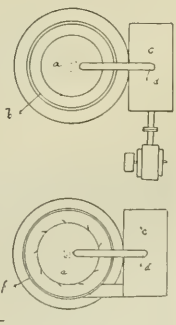


Fig. 117. Fig. 119.

se trouve entraîné par la vitesse de rotation donnée.

a est le panier (fig. 116, 117), *b* l'enveloppe extérieure, *c* la chambre chaude, *d* le tuyau conduisant l'air

chaud au centre du panier. Dans certains cas, pour activer la circulation de l'air, on ajoute des ailettes au panier (fig. 119). Si celui-ci ne peut servir de ventilateur, on en adjoint un à l'appareil (fig. 118).

Production d'articles rongés sur fond indigo [*Badische*] (B. F. 270440, 13 sept. 97-3 janv. 98).

On imprime sur fond indigo un rongeant réducteur (zinc et bisulfite), une couleur d'aniline résistant à ce rongant et de l'acétine qui dissout la couleur organique. Pour les couleurs basiques, on passe le tissu en tannin avant de teindre en indigo.

Ex. I : *Jaune*. On chauffe ensemble 30 gr. primuline, 210 gr. british-gum (350/1000) et 150 gr. acétine. On refroidit et ajoute 460 gr. poudre de zinc, puis 150 bisulfite de Na à 38° B. en évitant toute élévation de température. On imprime, sèche, vaporise 1 h., à 1/2 amosph., passe en SO^4H^2 (0 gr. 5 acide à 66° B. par litre), lave et sèche.

II : *Rouge*. 15 gr. safranine T, 225 gr. british-gum (225/1000), 150 gr. acétine, 450 gr. poudre de zinc et 150 gr. bisulfite de Na à 38° B.

III : *Vert*. 20 gr. primuline, 100 gr. british-gum, 150 gr. acétine. Cette solution est mélangée à 6 gr. bleu de Nil A dans 114 gr. eau de gomme 1000/1000. On ajoute alors, en refroidissant, 460 gr. poudre de zinc et 150 gr. bisulfite de soude à 38° B.

IV : *Blanc*. On imprime 460 gr. poudre de zinc, 240 gr. eau gommée, 150 gr. acétine et 150 bisulfite à 38° B.

APPRÊTS. — **Brillantage de tous tissus** [*Voland*] (B. F. 271353, 21 oct. 97-1er fév. 98).

On se sert de cylindres, chauffés ou non selon le tissu, et portant des cannelures circulaires, très petites (6 à 10 par mill.) perpendiculaires à l'axe. Le tissu passe entre de tels cylindres en subissant une forte pression (50 k. par cent. carré).

Procédé d'ornementation de tissus à poils tels que velours, peluches, etc. (*Voland*) (B. F. 271350, 18 oct. 97-1er fév. 98).

Les effets sont obtenus sur pièces de velours, peluche, etc., en intercalant, au moment de l'enroulage de la pièce, des formes diverses composées de substances quelconques au moyen d'une toile ou simplement jetées sur la pièce; ou bien encore en semant ces formes dans la pièce et en fixant ces effets par la vapeur.

Perfectionnements apportés dans le polissage des étoffes (*Bouchard et Guény*) (B. F. 272061, 10 nov. 97-23 fév. 98).

On se sert d'un coussin (fig. 120 et 123) formé d'une

Fig. 120.

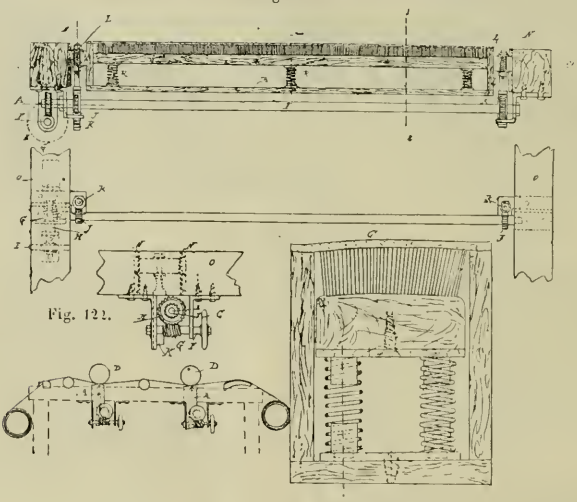


Fig. 121.

Fig. 122.

Fig. 124.

Fig. 123.

caisse longitudinale A en bois ou en métal de dimensions appropriées, d'une brosse retournée B, d'un certain nombre de jeux de ressorts RR supportant et guidant le dos de la brosse sur le fond de la caisse A, et enfin d'un couvercle pour la caisse A formé d'une feuille de caoutchouc *c* fixée par ses bords aux côtés supérieurs de la caisse et maintenue tendue et légèrement bombée.

La figure 124 représente le schéma d'ensemble de la marche du tissu à polir, circulant au-dessus d'un ou plusieurs jeux de coussins, correspondant à celui des rouleaux à lames héliçoïdales existant dans la polisseuse. Pour permettre le passage entre les rouleaux D et le coussin correspondant, on a établi un ensemble mécanique indiqué par la figure 122.

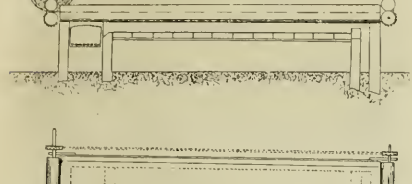
Rame continue à déraillage automatique [*Cholet*] (B. F. 272186, 15 nov. 97-28 fév. 98).

Ce brevet, sans dessin, revendique la combinaison des éléments constitutifs d'une rame ordinaire, et d'un système de galets ou disques horizontaux mobiles placés latéralement à la chaîne des pinces de la rame et pouvant être déplacés transversalement, de façon à faire suivre à cette chaîne qu'ils guident une ligne sinueuse servant à produire l'opération du déraillage.

Nouveau genre de métier d'apprêt (Débouchage mécanique) [*Delharpe*] (B. F. 271550, 23 oct. 97-7 fév. 98).

L'appareil représenté en élévation et plan par les figures 125 et 126 se compose d'une plaque horizontale

Fig. 125.



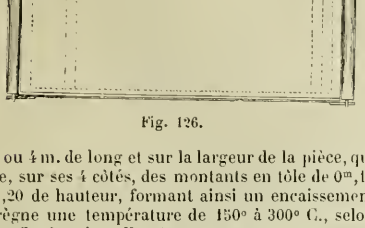


Fig. 126.

de 3 ou 4 m. de long et sur la largeur de la pièce, qui porte, sur ses 4 côtés, des montants en tôle de 0m,15 à 0m,20 de hauteur, formant ainsi un encaissement où règne une température de 150° à 300° C., selon les étoffes à traiter. En tête et en queue, une ouverture est ménagée pour le passage de la pièce, et à 0m,20 ou 0m,30 de la table sont de fortes consoles supportant les rouleaux de l'étoffe à déboucher. Ces rouleaux sont actionnés mécaniquement et le rapport de leur vitesse est tel que l'on retrouve l'effet du débouchage à la main par tension, la pression des cylindres remplaçant la torsion manuelle, et la table chaude au-dessus de laquelle passe le tissu reproduit l'action du courant d'air chaud précipité sur la pièce par l'effort des femmes qui opèrent le débouchage.

L'étoffe ne doit pas sécher dans son parcours; quand son déroulement est terminé, on la peut repasser en sens inverse; et on répète le mouvement alternatif 4, 5 ou 6 fois s'il est nécessaire, avant de mettre la pièce sur le métier étireur, où alors elle sèche instantanément. Le débouchage à la main, travail fatigant et insalubre, serait ainsi remplacé avantageusement et économiquement.

Perfectionnements dans les machines à traiter au large les tissus, le papier et toutes les matières se travaillant en nappes [*Dosne*] (B. F. 271720, 27 oct. 97-10 fév. 98). (Voir l'article de M. Dosne dans cette *Revue*, 1898, p. 96.)

MERCERISAGE. — **Perfection. aux procédés de production de l'aspect brillant des matières textiles végétales et sous toutes leurs formes par le mercerisage avec ou sans tension** [*David*] (B. F. 270437, 13 sept. 97-5 janv. 98).

On sature par le gaz carbonique la soude dont sont imprégnées les fibres végétales, et ensuite on les détend si le mercerisage est fait sans tension; on élargit les fibres imprégnées de soude et on les suspend en dehors des appareils dans un bain de CO^2.

Add. du 6 janv. 98. — Au lieu de CO^2, on prend un bicarbonate alcalin en dissolution ou en poudre.

Disposition pour mercériser un tissu coton en large et obtenir le brillant de la soie [*Lecomte et Deprès*] (B. F. 270030 du 2 sept. 97).

Le tissu passe dans un bain acide ou alcalin froid, et vient s'enrouler serré sur un tambour perforé en passant sur un extenseur à aiguilles ou autre. Le tambour est mis en mouvement à une grande vitesse pour essorer le tissu, puis par l'axe du tambour on fait arriver de l'eau sous pression pour neutraliser et laver le tissu qui devient brillant comme la soie.

Mercerisation des fils de fibres végétales [*Schiefner*] (B. F. 271097, 7 oct. 97-25 janv. 98).

On mercerise chaque fil isolément, et, pour l'empêcher de se rétrécir, on l'enroule immédiatement. Les fils des bobines en canettes *a* (fig. 127) sont gui-

Fig. 127.

dés isolément sur des rouleaux *b*, à travers des caisses ou autres récipients *cc'* renfermant des bains alcalins et des bains acides. Les fils mercerisés s'enroulent sur un dévidoir *f* tournant dans un bassin convenablement alimenté d'eau, qui opère un lavage complet. Le dévidoir est ensuite porté dans un endroit chauffé, le séchage étant accéléré par la rotation du dévidoir.

Application du vide aux machines et appareils employés pour l'obtention du brillantage des matières textiles végétales en tous états par le mercerisage avec tension [*David*] (B. F. 271509, 28 oct. 97-9 fév. 98).

On dispose en dessus et en dessous des textiles tendus des sortes de ventouses qui obligent les liquides de mercerisage, de lavage, de fixage et de satura-

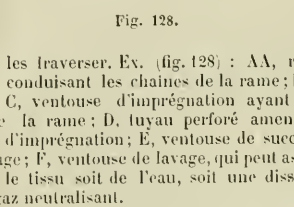


Fig. 128.

tion à les traverser. Ex. (fig. 128) : AA, roues à rochets conduisant les chaînes de la rame; B, tissu tendu; C, ventouse d'imprégnation ayant la largeur de la rame; D, tuyau perforé amenant le liquide d'imprégnation; E, ventouse de succion ou d'essorage; F, ventouse de lavage, qui peut aspirer à travers le tissu soit de l'eau, soit une dissolution ou un gaz neutralisant.

Pâte-colle-enduit hydrofuge et imperméabilisatrice dénommée : « la Calfatine » [*Bunyet Philippe*] (B. F. 271664, 29 oct. 97-3 fév. 98).

Nouveau produit d'imperméabilisation dénommé : « Oxydifuge » [*Delbeke*] (B. F. 271875, 3 nov. 97-10 fév. 98).

PAPIER.

Reproduction des tapisseries sur papiers veloutés par l'impression aux encres grasses [*Courbet et de la Barye de Certeau*] (B. F. 271725, 27 oct. 97-10 fév. 98).

On adapte sur le bloc de la presse un tissu convenablement choisi que l'on encrera comme on encrerait la pierre elle-même et sur lequel on effectuera un tirage à la manière ordinaire.

Appareil pour l'application des couleurs fondamentales [*Wenck et Hoch*] (B. F. 270367, 10 sept. 97-14 avril 98).

Emploi de l'aspiration et de la pression pour

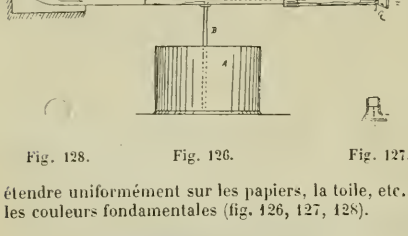


Fig. 128. Fig. 126. Fig. 127.

étendre uniformément sur les papiers, la toile, etc., les couleurs fondamentales (fig. 126, 127, 128).

BREVETS ANGLAIS

DEMANDES DE BREVETS

PRODUITS CHIMIQUES.

ORGANIQUES. — 26675-15 nov. 97 [Act. gesell.]. *Perfectionn. dans la préparation de dérivés de la série du naphtalène.*

27032-18 nov. 97 [Fenton et Sydney]. *Procédé pour la production de l'ac. déhydroxytartrique.*

27403-22 nov. 97 [Reychler]. *Perfectionn. à la prépar. de camphres sulfoniques.*

28707-4 déc. 97 [Meister]. *Prépar. de la* m.-*oxybenzaldéhyde-o.-sulfonée.*

30118-20 déc. 97 [Meister]. *Prépar. de la benzaldéhyde et de ses dérivés* o. et p.-*nitrés.*

30338-24 déc. 97 [Sellar]. *Perfectionn. dans la production de composés cyanés ou cyanogénés.*

223-4 janv. 98 [Scott]. *Perfectionn. dans la préparation de l'ac. acetique.*

235-4 janv. 98 [Plater-Syberg]. *Procédé pour produire l'ac. acétique.*

444-6 janv. 98 [Cassella]. *Production de dinitro et diaminophénylnaphtylamnesulfo et phénylaminonaphtolsulfo.*

445-6 janv. 98 [Cassella]. *Production de phloroglucine.*

447-6 janv. 98 [Nicholson]. *Perfectionn. à la prépar. de la nitrocellulose.*

1431-18 janv. 98 [A.-G. Green et Meyenberg]. *Prép. d'azo et d'azoxyaldéhydes.*

2214-27 janv. 98 [Fenton]. *Procédé pour la production des sels de l'ac. dihydroxytartrique.*

2480-31 janv. 98 [Far. Griesheim]. *Production simultanée, à l'état pur, d'o. et de* p.-*nitrochlorobenzène.*

PARFUMS. — 28467-2 déc. 97 [Thann et Mulhouse]. *Perfectionn. à la préparation du musc artificiel.*

MATIÈRES ALBUMINEUSES ET AMYLACÉES. GOMMES. — 2287-28 janv. 98 [Riegel et Rose]. *Production de composés de la caséine et de dérivés solubles dans l'eau.*

MINÉRAUX. — 29746-15 déc. 97 [Niedenfuhr]. *Procédé et appareil pour obtenir l'ac. nitrique de composés nitro-oxygénés ayant peu de valeur.*

127-3 janv. 98 [De Heyden]. *Prépar. de perchlorates et leur emploi dans les feux d'artifices.*

2823-3 fév. 98 [Croen]. *Perfectionn. dans la prépar. de l'ammoniaque et des composés ammoniacaux.*

MATIÈRES COLORANTES.

ARTIFICIELLES. — 28563-15 nov. 97 [Claus, Ree et Marchlewski]. *Production de nouvelles couleurs azoïques.*

27051-18 nov. 97 [Act. gesell.]. *Préparation de nouvelles couleurs.*

28107-29 nov. 97 [Cassella]. *Perfectionn. à la préparation de couleurs azoïques, et production de teintures solides sur fibre animale.*

29631-14 déc. 97 [Poirrier]. *Prépar. de couleurs vertes et bleu vert dérivées du triphénylméthane.*

676-10 janv. 98 [Act. gesell.]. *Prép. de nouvelles matières colorantes.*

2326-28 janv. 98 [A G. Green et R. Lévy]. *Perfectionn. dans la prépar. et production de matières colorantes.*

2501-31 janv. 98 [Meister]. *Prépar. de nouvelles couleurs d'alizarine.*

2503-31 janv. 98 [H. Weil]. *Prépar. de couleurs vertes pour la teinture de la laine.*

BOIS DE TEINTURE. TANNINS. — 75-2 janv. 98 [Bacher]. *Perfectionn. aux extraits de campêche et méthode pour les obtenir.*

2603-1er fév. 98 [Lepetit, Dollfus et Gausser]. *Perfectionn. à la prépar. des extraits de tannin.*

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT. — 27049-18 nov. 97 [Frentz]. *Préparation de corps alcalins oxydants agglomérés pour le blanchiment du lin et autres objets.*

27370-20 nov. 97 [Delescluze]. *Perfectionn. au blanchiment du coton, du lin et autres fibres textiles végétales.*

703-10 janv. 98 [Longmore]. *Perfectionn. relatif au dégommage ou blanchiment de la fibre rhea.*

1634-20 janv. 98 [Erban et Pick]. *Perfectionn. aux méthodes de blanchiment, teinture et lavage ou autre traitement des tissus et autres matériaux avec des liquides et appareils appropriés.*

TEINTURE. — 1° **Procédés.** — 27937-27 nov. 97 [Ingham]. *Perfectionn. à la teinture.*

28090-29 nov. 97 [Bayer]. *Nouveau procédé pour produire des noirs solides sur coton.*

28115-29 nov. 97 [Spindler et Gohring]. *Perfectionn. au traitement de la soie pour la teinture et le blanchiment.*

29359-11 déc. 97 [Birtwisle]. *Perfectionn. à la teinture et autre traitement analogue des bobines et des fils enroulés.*

30446-23 déc. 97 [Meister]. *Production, sur la fibre, de brun et de brun noir solides par copulation du naphtol et du tétrazocarbazol.*

30521-24 déc. 97 [Bayer]. *Procédé pour produire des teintes solides sur coton.*

2° **Machines.** — 26667-15 nov. 97 [A. Smith et Soos]. *Perfectionn. dans les méthodes et les appareils pour imprimer et colorer les fils et autres matières analogues.*

27435-23 nov. 97 [Dean, Knowles et Barker]. *Perfectionn. aux machines à teindre, encoller et apprêter les fils ou leurs semblables.*

27690-25 nov. 97 [Beaumont]. *Perfectionn. aux appareils à teindre et blanchir les filés en bobines.*

27855-26 nov. 97 [Fletcher]. *Perfectionnement aux machines à teindre les écheveaux.*

2935-5 fév. 98 [Woodcock et Dargue]. *Perfect. aux machines pour teindre, encoller et laver les écheveaux.*

IMPRESSION. — 30438-23 déc. 97 [Ashcroft]. *Perfectionn. aux appareils pour laver les doubliers servant à imprimer le calicot et le papier.*

30711-29 déc. 97 [Ashton et Kayser]. *Perfectionn. dans l'impression des textiles.*

509-7 janv. 98 [Boult]. *Perfectionn. relatif à l'impression et à la teinture de l'indigo.*

1214-15 janv. 98 [Scott]. *Perfectionn. aux machines pour imprimer les toiles cirées en linoléum.*

APPRÊTS. — 26926-17 nov. 97 [Schneider]. *Perfectionn. dans le traitement des fibres ou matière textile pour augmenter leur apparence et leur fini et faciliter leur teinture.*

28491-2 déc. 97 [Wetherwax]. *Perfectionn. dans le traitement des fibres végétales.*

575-8 janv. 98 [Me. Elroy]. *Perfectionn. dans l'apprêt des calicots garnis au kaolin ou autres matières terreuses.*

2431-31 janv. 98 [Boursier et Givier]. *Perfectionn. aux procédés et appareils pour apprêter et glacer les fils.*

MERCERISAGE. — 27030-18 nov. 97 [Bayer]. *Nouveau procédé de mercerisage des fibres végétales.*

29613-14 déc. 97 [Wyser]. *Appareil pour merceriser les fils.*

1839-24 janv. 98 [Oldham]. *Perfectionn. à la méthode et aux moyens de merceriser les écheveaux de fil.*

Chronique et Divers

LES BREVETS ALLEMANDS EN 1897

Le « Bureau impérial des brevets en Allemagne » vient de publier le catalogue des brevets délivrés en 1897. On trouve dans cet ouvrage, qui sert en même temps de répertoire à la publication renfermant les extraits des brevets, les indications suivantes :

I. Numéros des 5440 brevets délivrés en 1897 d'après le rôle des brevets avec le numéro de la classe à laquelle ils appartiennent.

II. Aperçu de ces brevets rangés par ordre de classes et de numéros avec l'indication de la page des « extraits » où se trouve la description de l'invention.

III. Registre alphabétique des noms des propriétaires actuels des brevets indiqués en I et II avec le numéro, la classe et la page des « extraits » les concernant.

IV. Registre alphabétique par ordre des matières avec les mêmes indications que ci-dessus.

V. Aperçu de ceux des brevets existants, pour lesquels un changement dans la personne du propriétaire a été apporté en 1897, mais qui n'ont pas été signalés en II.

VI. Registre alphabétique des noms des propriétaires actuels des brevets désignés en V.

VII. Registre alphabétique par ordre des matières des brevets désignés en V.

VIII. Catalogue des brevets délivrés du 1er juillet 1897 au 31 décembre 1897 et de ceux qui existaient encore au 2 mars 1898, rangés par ordre de classes et de numéros.

Nous relèverons dans les *statistiques comparatives du Bureau impérial des brevets* pour l'année 1897, quelques chiffres, en tenant plus spécialement compte des classes **8** (blanchiment, teinture, impression, apprêt), **12** (procédés chimiques et appareils) et **22** (matières colorantes, laques et vernis), qui intéressent les lecteurs de cette *Revue*. Avant de nous restreindre à ces classes, nous dirons cependant que le nombre total des demandes de brevets a été continuellement en augmentant en Allemagne, mais que, en revanche, le nombre des brevets délivrés est loin d'avoir suivi la même progression. Pour ce qui concerne les demandes de brevets, nous trouvons qu'elles ont été de 5949 en 1878, de 9904 en 1887 et de 18347 en 1897, parmi lesquelles 4807, 4221 et 5925 sont arrivés jusqu'à la publication, tandis que le nombre total des brevets délivrés a été de 4200, 3882 et 5440 après avoir été plus élevé que ce dernier chiffre dans les années 1891 à 1895. Sur les 100 000 brevets environ qui ont été délivrés depuis le 1er juillet 1877 (entrée en vigueur de la loi allemande), 80 % sont tombés dans le domaine public ou sont éteints.

Si l'on considère l'augmentation des demandes des brevets par classes, on trouve que la classe **8** est en progrès pour 1897 de 44, la classe **12** de 6 et la classe **22** de 24 sur les demandes faites en 1896. On trouvera du reste dans le tableau suivant quelques données à ce sujet :

Classes.	Demandes de brevets.						Proportion % des brevets délivrés relativement aux demandes.					Brevets éteints de 1877 à 1897.	Brevets restés en vigueur à la fin de l'année.	En %.
	Brevets délivrés.													
	1893.	1894.	1895.	1896.	1897.	1877 à 1897.	1893.	1894.	1895.	1896.	1897.			
8.....	258	308	265	322	366	4806	46	46.5	48.7	43.7	39.8	1285	495	27.8
—	131	145	129	117	133	1780	»	»	»	»	»	»	»	»
12.....	288	512	407	478	484	3977	40.5	39.6	46.9	44.5	47.1	889	887	49.9
—	142	200	224	198	223	1776	»	»	»	»	»	»	»	»
22.....	552	348	354	295	319	4889	45.4	49.6	54.2	57.8	50.1	924	1269	57.9
—	249	229	208	144	133	2193	»	»	»	»	»	»	»	»

Si l'on partage toutes les classes en trois groupes, soit d'après le nombre des demandes de brevets, soit d'après le nombre des brevets délivrés, on constate que les classes **8**, **12** et **22** se trouvent toutes trois dans le groupe supérieur. La classe **22** comparée à toutes les autres classes est celle dans laquelle le nombre des brevets restés en vigueur à la fin de l'année 1897 est le plus élevé relativement au nombre des brevets délivrés; il est de 58 % comme l'indique le tableau ci-dessus ; la classe **12** vient en second rang avec 49.9 % et le troisième rang est occupé par la classe **53** (substances alimentaires) avec le % beaucoup moins élevé de 32.6. Dans la classe **8** ce % est encore plus bas, 27.8.

La publication (1) à laquelle nous empruntons ces chiffres renferme encore un grand nombre de tableaux avec les données les plus variées concernant la statistique des brevets, des jugements auxquels ils ont donné lieu, des oppositions, etc., tableaux qui feront sans doute le bonheur des amateurs de statistique, auxquels nous nous contenterons de les signaler, mais dont des extraits seraient déplacés dans cette *Revue*. F. R.

(1) *Blatt für Patent, Muster und Zeichenwesen*, 4e année, 30 mars 1898.

JURISPRUDENCE

PROCÈS GRAVITZ-BRIÈRE

On nous communique la note suivante :

On lit dans les journaux de Flers du 3 avril 1898 :

« A la dernière heure on nous informe que le procès de noir d'aniline, qui a passionné l'industrie de la teinture en France et dont la presse locale a entretenu ses lecteurs en 1885, vient d'avoir son dénouement devant la Cour de Caen.

« Le sieur William-Jules-Samuel Grawitz, qui se prétendait inventeur de cette teinture, vient d'être débouté de sa demande et condamné aux frais, à des dommages-intérêts et à des insertions au profit des défendeurs, MM. Brière frères.

« Nous reviendrons sur cet arrêt. »

Nous pouvons ajouter à la note qui précède, que la Cour a annulé les brevets Grawitz, reconnu l'antériorité personnelle de Brière frères, et que les dommages-intérêts alloués à ces derniers sont fixés à 6000 francs, en plus des insertions dans six journaux, estimées 4000 francs.

PROCÈS DU MUSC ARTIFICIEL

Un procès (1) relatif à la préparation du *musc artificiel* vient d'être jugé devant la haute Cour de justice présidée par M. Justice Romer.

Les *Fabriques de produits chimiques de Thann*, propriétaires du brevet A. Baur 4963[89], poursuivaient en contrefaçon *C. J. Caspers*.

D'après le brevet précédent, on transforme le toluène en butyltoluène au moyen de chlorure ou bromure de butyl en présence de $AlCl^3$ ou $AlBr^3$. On décompose par l'eau, distille à la vapeur d'eau et nitre la portion rectifiée entre 170-200° C., avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumant. Caspers prépare d'abord un acide, ou plutôt un mélange d'acides sulfoniques en traitant un mélange de toluène et de xylène par de l'alcool isobutylique et de l'ac. sulfurique, puis transforme le sel de sodium de l'ac. sulfonique en dérivé nitré au moyen d'acide sulfurique et nitrique, ce qui déplace le groupe SO^3H.

La Société de Thann, qui avait comme experts MM. Dewar et Liebmann, a gagné le procès, la méthode de Caspers étant considérée d'après la déposition des chimistes experts comme *équivalente* à celle du E. P. 4963.

CORRESPONDANCE

Mercerisage. — Nous avons reproduit dans notre dernier numéro (page 160) une étude de la *Chemiker-Zeitung* sur la validité du premier brevet Thomas et Prévost. Ces messieurs ont écrit au journal allemand la lettre suivante, que nous reproduisons par impartialité.

Nous référant à l'article publié dans le n° 20 du 9 mars de votre estimé journal, dans lequel vous dites que l'*obtention de brillant soyeux sur coton* par mercerisage avec tension ne se trouvait pas sauvegardée en Allemagne par un brevet valide et pouvait par conséquent être pratiquée librement, nous vous prions de vouloir bien donner accueil à la déclaration suivante dans un de vos prochains numéros :

Il nous a été accordé le 18 mars dernier un brevet allemand de toute validité, avec prise en considération spéciale du brevet anglais 4552[90], qui protège d'une façon absolue l'obtention de brillant soyeux sur coton, par mercerisage de cotons appropriés, à forte tension. Nous sévirons donc contre tous ceux qui, pouvant se baser sur l'article de ce journal, emploieraient industriellement notre invention sans autorisation, pour violation du brevet qui nous a été dûment accordé.

Veuillez agréer, etc.

THOMAS et PRÉVOST.

Notre confrère fait suivre des réflexions suivantes.

Alors que nous avons discuté le brevet principal du 24 mars 1895, la déclaration ci-dessus se base sur un nouveau brevet du 18 mars 1898 dont nous ne pouvons apprécier la portée avant que le texte n'en soit publié. Nous serons très heureux pour notre part si nos correspondants réussissent, par un côté technique spécial, à recueillir les fruits de leur travail ; mais ce que renferme le brevet de Loewe — c'est-à-dire le mercerisage à l'état tendu en général — ne peut pas faire l'objet d'un brevet.

LA RÉDACTION.

C'est absolument notre avis.

NÉCROLOGIE

DOMINIQUE SIFFERLEN (1834-1898).

La mort vient d'enlever, après une longue maladie, un de nos plus éminents chimistes coloristes, Dominique Sifferlen. Né à Steinbach, près Cernay, il entra dans sa 15e année dans la maison Daniel Eck, à Cernay, où il resta 14 ans; après un court séjour en Allemagne, il devint chimiste, puis gérant de la grande manufacture de Hubner à Moscou, qu'il dirigea jusqu'au moment où sa santé ébranlée le força au repos. Sifferlen fut un travailleur infatigable; à un grand bon sens, il joignait une persévérance rare. Il est l'auteur d'un système de vaporisage, et a publié dans les bulletins des Sociétés industrielles de Mulhouse et de Rouen diverses notices. Il constata, longtemps avant que Witz eût fait ses remarquables travaux sur l'oxycellulose, l'action spéciale du chlore sur les tissus. Il fut membre du jury des récompenses à l'Exposition universelle de Paris de 1889.

AIMÉ GIRARD (1830-1898).

Nous avons le regret d'enregistrer, après une courte maladie, la mort de l'éminent chimiste Aimé Girard, professeur de chimie industrielle au Conservatoire national des arts et métiers et de technologie agricole à l'Institut national agronomique, membre de l'Institut (Académie des sciences).

Aimé Girard a publié de nombreux et intéressants travaux de chimie agricole et industrielle. Les derniers, qui ont eu un grand retentissement, concernent la culture intensive de la pomme de terre et de la betterave. On lui doit aussi des travaux curieux sur les fibres végétales, et en particulier la cellulose, qui l'amenèrent à découvrir le corps qu'il appelle hydrocellulose.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

(1) *Reports of Patent, Designand Trade Marks Cases*, 6 mars 98, XV, 4, p. 95.

Imprimé à Corbeil par ÉD. CRETÉ, sur papier pur d'alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

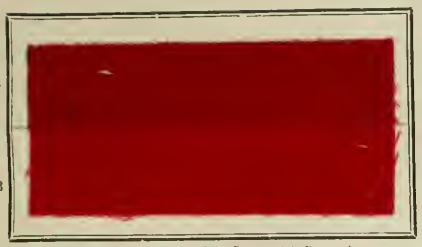
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 17. TOME II. 1er mai 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° V.

A

B



N° 29. — **Azofuchsine G.** (2 °/o) (*Bayer.*)

N° 30. — **Lanafuchsine S G.** (2 °/o) (*Cassella.*)

A

B

A. Parties exposées à la lumière du 28 février au 8 avril 1898. — B. Parties non exposées.

N° 31. — **Brun S. D. P.** (2 °/o).

N° 32. — **Brun S. D. M.** (5 °/o).

N° 33. — **Brun S. D. P.** (5 °/o) sur tissu mixte laine et coton.

N° 34. — **Brun S. D. M.** (5 °/o) sur tissu mixte laine et coton.

(*Soc. des mat. color. de St-Denis, autref. Poirrier.*)

N° 35. — **Alizarine Saphirol** (1 °/o) (*Bayer.*)

N° 36. — Rongeages alcalins colorés sur rouge turc.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 18. — Tome II — 1er juin 1898

SUR LA TEINTURE DE LA LAINE ET LA CONSTITUTION DE CETTE FIBRE

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

La kératine de la laine, la fibroïne et la séricine de la soie appartiennent à la classe des *albumoïdes*. Sous cette dénomination, on comprend une série de corps azotés, que l'on peut extraire des tissus conjonctifs ou des productions épidermiques. Ils dérivent physiologiquement des *matières albuminoïdes* proprement dites (albumines, globulines) et présentent avec elles de grandes analogies de composition et de réactions (1).

Quelques-uns de ces albumoïdes peuvent donner naissance à de véritables albuminoïdes, comme l'alcali-albumine ou la peptone. De plus, leurs produits de dédoublement sont tout à fait analogues à ceux de l'albumine ordinaire, comme l'a montré Schützenberger, en traitant par exemple la laine de mérinos à 250° par l'eau de baryte.

L'étude des produits de décomposition des matières albuminoïdes par hydratation, sous l'influence de la baryte, a conduit Schützenberger à établir une formule rationnelle pour deux types assez éloignés, l'albumine et la gélatine. On peut représenter cette dernière, « exactement et en accord complet avec l'expérience » au moyen de la formule de structure suivante (2).

$$C^2O^2 \begin{cases} N < \begin{matrix} CO.CH^2.NH.C^2H^4.N \\ CO.CH^2.NH.C^2H^4.NH.C^2H^4.COOH \end{matrix} \\ N < \begin{matrix} CO.CH^2.NH.C^2H^4.NH.C^2H^4.COOH \\ CO.CH^2.NH.C^2H^4.N \end{matrix} \end{cases} \begin{matrix} .C^2H^4.CO \\ .C^2H^4.CO \end{matrix}$$

(poids moléculaire = 768).

La formule de l'albumine est un peu plus compliquée. Outre le groupe en $C^2O^2 < \begin{matrix} N= \\ N= \end{matrix}$, elle renferme un groupe carbamide $CO < \begin{matrix} N= \\ N= \end{matrix}$ de composition analogue. Le poids moléculaire est de 1364.

Je ne la reproduirai pas ici, car les termes généraux de la forme $NH.C^nH^{2n}.COOH$ et $\overline{N.C^nH^{2n}.CO}$ qu'elle renferme et que seuls intéressent les faits que je vais exposer relativement à la teinture de la laine, se retrouvent dans la formule de la gélatine, avec la valeur particulière pour n, $n = 2$.

La laine se teint indifféremment avec les couleurs basiques et les couleurs acides, ce qui dénote en elle des fonctions à la fois acides et basiques. Un traitement particulier, le *chlorage*, est réputé pour accroître notablement l'affinité des matières colorantes pour la laine. D'autres agents tels que les alcalis, l'acide sulfureux, l'eau oxygénée, etc., sont employés pour dégraisser et blanchir la laine.

Le but de ce travail est de montrer qu'ils concourent aussi, et d'une manière très appréciable, à modifier les aptitudes de la laine à se teindre. Le lecteur retrouvera dans ces essais des résultats qui lui sembleront connus et familiers. Peut-être saura-t-il gré d'avoir montré le lien qui les réunit l'un à l'autre et aux formules de Schützenberger.

I. *Action de SO^2 sur la laine débouillie.* — Un échantillon de tissu de laine débouilli est soumis pendant 12 à 24 heures à l'action du bain suivant :

500 gr. bisulfite de soude à 35°.
1000 gr. eau.
30 gr. acide sulfurique.

On peut opérer à chaud, à 70°, en 1 heure, avec le même bain renfermant cinq fois plus d'eau.

Ce traitement est favorable à la fixation des couleurs basiques, et défavorable à celle des couleurs acides.

II. *Action de H^2O^2 après SO^2.* — Un échantil-

(1) *Dict. Würtz*, 2e Suppl., voy. l'art. ALBUMINOÏDES, de M. E. Lambling, p. 137.

(2) *Dict. Würtz*, 2e Suppl., art. CONSTITUTION DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES, par P. Schützenberger, p. 129.

on de l'essai précédent est traité pendant un quart d'heure à 70° par de l'eau oxygénée à 12 vol., étendue de deux à quatre fois son poids d'eau. Si, au lieu d'opérer en milieu acide, on agit en présence de magnésie, les résultats sont plus accentués.

Ce traitement est favorable à la fixation des colorants basiques et acides, mais surtout des premiers.

III. *Action des alcalis caustiques ou carbonatés après SO^2.*

CO^3Na^2 à 1 %, 5 minutes, à 60°-70°
ou $NaOH$ à 5 %, 2 à 3 minutes à froid, sur échantillon n° 1.

On lave et passe en acide faible avant de teindre.

Défavorable pour les couleurs basiques, le passage alcalin est avantageux pour les couleurs acides.

IV. *Action des alcalis après SO^2 suivi de H^2O^2.* — Sur échantillon n° 2. Défavorable aux couleurs basiques, favorable aux couleurs acides.

Le mécanisme de ces phénomènes se conçoit aisément, en se reportant à la formule de Schützenberger, et en particulier au terme $\overline{N.C^nH^{2n}.CO}$. Sous l'action de l'acide sulfureux, il se transformerait en $\overline{N.C^nH^{2n}.C}\begin{matrix}OH\\SO^3H\end{matrix}$, formule de combinaison analogue à celle du bisulfite avec les acétones ou les aldéhydes. Les fonctions acides de la molécule se trouvant accrues, on s'explique le gain d'intensité auquel donne lieu la teinture avec les colorants basiques.

L'eau oxygénée changera cette combinaison, assez peu stable du reste, en $N\,SO^3H).C^nH^{2n}.COOH$, ou peut-être même, si l'on opère en présence de MgO, en $NH.C^nH^{2n}.COOH$. Les groupes SO^3H et $COOH$ de la première formule favoriseront la fixation des couleurs basiques : le groupe NH de la seconde, celle des couleurs acides.

Les alcalis détruiront la combinaison de la laine avec l'acide sulfureux. Mais on ne doit pas retomber simplement sur le terme $\overline{N.C^nH^{2n}.CO}$, car le résultat de ce traitement, défavorable pour les colorants basiques, est très avantageux pour les colorants acides. Il est donc possible qu'on arrive à un terme tel que $NH.C^nH^{2n}.COH$, avec élimination de SO^3H à l'état de sulfate.

Enfin, l'action des alcalis, suivant des traitements successifs par SO^2 et H^2O^2, défavorable aux couleurs basiques et favorable aux couleurs acides (*voir le texte*), pourrait tenir à ce que le groupe $NH.C^nH^{2n}.COOH$ se scinde en NH^3, qui reste fixée à la molécule et la rend plus basique, et en un acide qui se dissoudrait dans le bain alcalin, ou seulement peut-être lors de la teinture.

Mes essais ont porté sur la fuchsine, le violet de Paris, le vert malachite, la rhodamine B d'une part, et sur les fuchsine, violet et vert acides, le ponceau de xylidine, et divers colorants de la famille du bleu patenté, d'autre part.

En représentant par le chiffre 100 le maximum d'intensité des teintures de chaque série, le tableau suivant rendra d'une façon approximative la moyenne des essais :

	Colorants basiques.	Colorants acides.
I. — SO^2	50	40
II. — $SO^2 + H^2O^2$	100	50
III. — $SO^2 + CO^3Na^2$	30	100
IV. — $SO^2 + H^2O^2 + CO^3Na^2$	80	90
V. — H^2O	20	70

V correspond au tissu de laine débouilli à l'eau chaude.)

La préparation du tissu qui conviendrait le mieux, au point de vue de l'intensité des nuances, *à la fois* aux deux classes de colorants, serait donc celle du n° 4, consistant en un débouillissage, un traitement à l'acide sulfureux, suivi d'un traitement à l'eau oxygénée alcaline et enfin en un passage en sel de soude et un léger acidage.

Les dérivés sulfonés de la fuchsine, du violet hexaméthylé et du vert malachite se comportent comme le ponceau de xylidine, dont la fixation sur laine se fait forcément par les groupes SO^3H : le reste acide lié au carbone méthanique ne semble donc pas concourir à la fixation de ces colorants acides.

Le bleu patenté de la Farbwerke de Hoechst (vert malachite *o.* et *p.*-sulfoné dans le noyau non aminé) se conduit comme les colorants acides précédents : il n'y a d'exception que pour le n° V (laine debouillie) dont la faible intensité rappelle le mode d'être des colorants basiques.

Un colorant de la même famille (*o.*-sulfoné, *m.*-aminé), breveté par la manufacture de matières colorantes de Saint-Denis, présente cette même particularité, et de plus déroge aux caractères des colorants acides, par le fait que les teintures vont en croissant d'intensité du n° I au n° IV. Il y a certainement une relation entre ces faits et la constitution particulière de ces colorants.

La teinture simultanée d'une série d'échantillons, composée comme je l'ai indiqué, donnerait donc *à priori* des indications sur la nature d'un colorant.

A la série fondamentale d'essais qui viennent d'être décrits, j'en joindrai quelques autres, d'un intérêt presque égal.

Action de H^2O^2 sur la laine débouillie. — Un tissu de laine débouilli est maintenu pendant une heure dans un bain d'eau oxygénée à 12 vol., étendu de 2 à 4 fois son poids d'eau, et additionné de MgO, à la température de 65°-70°. On lave, passe en acide chlorhydrique étendu, et rince avant la teinture.

Il y a augmentation d'intensité pour les colorants basiques et les colorants acides, mais surtout pour les premiers.

Au cas particulier, l'action de H^2O^2 doit être

envisagée comme une action *hydratante*, le groupe $\overline{N.C^nH^{2n}.CO}$ devenant $NH.C^nH^{2n}.COOH$. Dans cet ordre d'idées, je citerai la transformation par H^2O^2 du benzonitrile $C^6H^5.CN$ en benzamide $C^6H^5.CO.NH^2$.

Action de H^2O^2 avant SO^2. — Ce traitement favorise la fixation de l'acide sulfureux. Les groupes $\overline{N.C^nH^{2n}.CO}$, aptes à fixer SO^2H^2, ont donc dû augmenter dans la laine. Ce résultat peut tenir à la présence de groupes $\overline{N.C^nH^{2n}.CH^2}$, mais plutôt à celle de groupes $\overline{N.C^nH^{2n}.CS}$, que l'oxydation transformerait en $\overline{N.C^nH^{2n}.CO}$.

Action des acides étendus. — SO^2H^2 à 2 %, 1 heure à 95°-100°. Ce traitement prédispose la fibre de la laine à mieux se teindre avec les colorants basiques et acides, surtout avec ces derniers. Avec l'albumine coagulée, Schützenberger avait trouvé qu' « une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique moyennement étendu donne naissance à des produits nombreux et définis, appartenant à la classe des acides amidés » (1).

La présence d'un acide, quand elle sera possible, dans le bain de teinture sera donc une condition avantageuse.

Action des alcalis avant tout traitement. — L'action des alcalis, telle qu'elle a été indiquée à l'essai n° III, mais avec une durée plus longue, est favorable et pour les colorants basiques et pour les colorants acides. Dans le groupement $\overline{N.C^nH^{2n}.CO}$, il y a dénoucment de la liaison d'amide et hydratation. Un traitement par les carbonates alcalins précédant l'action de H^2O^2, donne de meilleurs résultats que la seule action de H^2O^2 pour les colorants basiques et les colorants acides, surtout pour ces derniers.

Chlorage de la laine. — Pour ces essais, on a employé le bain suivant : 20 gr. chlorure de soude à 3° B., 1 lit. eau, 5 gr. SO^4H^2. Les échantillons y ont séjourné 10 minutes, et ont été lavés à fond. Ce traitement a été donné à la laine débouillie, à la laine traitée par SO^2, à la laine traitée par H^2O^2, puis par SO^2, etc. Les résultats obtenus, au point de la teinture, sont parallèles à ceux que donne l'oxydation par $H^2O^2 + MgO$, mais s'en distinguent pourtant par certaines particularités.

C'est ainsi que l'eau oxygénée suffisamment concentrée donnera avec la laine simplement débouillie des résultats supérieurs à ceux du *chlorage* pour les couleurs basiques, mais inférieurs pour les couleurs acides.

Quand la laine est soumise à l'action des alcalis, avant celle de l'eau oxygénée ou du chlore, ce dernier donne des résultats bien supérieurs pour les colorants basiques. Il existe peu de différence dans l'action des deux réactifs pour les colorants acides.

Les échantillons chlorés sont plus sensibles à l'action des alcalis que les échantillons traités par l'eau oxygénée : c'est-à-dire qu'en teinture les résultats sont plus accentués, soit dans le sens d'une diminution d'intensité (colorants basiques), soit dans le sens inverse (colorants acides). En résumé, le traitement rationnel qui conviendra le mieux à la laine, tant au point de vue du blanc que de la fixation des couleurs en teinture, comprendra : un passage alcalin, un passage en H^2O^2, puis en SO^3H^2, et enfin en H^2O^2 ou en Cl. Il se trouve du reste d'accord avec l'ensemble des opérations, tel que l'a sanctionné l'expérience industrielle.

Le soufre dans la laine. — Cause de la coloration de la fibre. — On admet généralement que la laine renferme une matière colorante, avec laquelle l'acide sulfureux forme une combinaison intime incolore, qui reste adhérente à la fibre. L'existence de cette matière colorante, à la fois indépendante et inséparable de la laine, nous semble fort problématique.

Quand on traite la laine par les alcalis, elle jaunit par suite de la formation d'un sulfure et peut-être d'une combinaison sulfurée organique. Cet effet est surtout sensible avec la chaux. Si on laisse un échantillon au contact de l'eau de chaux, 24 heures à froid, ou quelques minutes vers 60°, il sort du bain très fortement coloré en jaune. Même après de nombreux lavages, il se colore avec le nitroprussiate de potasse à froid, ou l'acétate de plomb à chaud.

L'eau oxygénée, faiblement alcaline, oxyde facilement la combinaison sulfurée, adhérente à la fibre, qu'elle blanchit. Un second passage en chaux colore à nouveau la laine en jaune. Sept à huit traitements alternatifs en chaux et en eau oxygénée amènent la laine à un état où ni le nitroprussiate de potasse, ni l'acétate de plomb n'agissent plus sur elle pour la colorer.

La méthode de Chevreul pour éliminer le soufre actif de la laine consiste à l'immerger 24 heures dans un lait de chaux, puis à la laver à l'acide chlorhydrique faible, et enfin à l'eau. Vingt-huit macérations de 48 heures dans l'eau de chaux et vingt-huit traitements à l'acide chlorhydrique ne suffiraient pas à enlever tout le soufre. La laine en garderait encore 0,46 %, bien qu'elle ne se colore plus par le plombite de potasse (1).

La coloration jaune *naturelle* de la laine est aussi très atténuée par un passage en eau oxygénée alcaline. Il semble donc que la couleur de la laine provienne du soufre de constitution, soit que la combinaison organique où il se trouve engagé ait par elle-même une nuance jaune, soit que de faibles influences, physiologiques ou climatologiques, le dégagent en partie de cette combinaison. On peut imaginer celle-ci sous la

(1) *Dict. Würtz*, 1er Suppl., art. MATIÈRES ALBUMINOÏDES, par P. Schützenberger, p. 55.

(1) Schützenberger, *Matières colorantes*, t. I, p. 148.

forme d'un terme $N.C^nH^{2n}.\overline{CO}$ ou, avec plus de probabilités $N.C^nH^{2n}.\overline{CS}$, derivant de $N.C^nH^{2n}.\overline{CO}$, par substitution du soufre à l'oxygène.

« La production physiologique des kératines aux dépens de l'albumine est encore inexpliquée. La kératinisation des cellules superficielles de l'épiderme ne saurait s'expliquer par un simple phénomène de dessiccation, puisque ce processus s'accomplit déjà pendant la vie intra-utérine.

« Cette transformation consiste probablement dans le remplacement d'une partie de l'oxygène de l'albumine par du soufre, et peut-être aussi dans celui d'une partie de la leucine par un groupement de tyrosine (1). »

Les groupes carboxyles dans la laine. — La formule de l'albumine de Schützenberger renferme quatre groupes carboxyles (COOH), qui, s'ils existaient réellement, seraient capables de fixer quatre molécules d'une matière colorante basique, de fuchsine par exemple.

Le poids moléculaire de l'albumine, d'après cette formule, étant de 1364, et le poids d'une molécule de fuchsine étant compris entre 300 et 400, on voit qu'en admettant pour la laine un poids moléculaire voisin de celui de l'albumine, un poids déterminé de laine devrait pouvoir prendre en teinture un poids égal de fuchsine. Or, l'expérience a montré que la laine ne fixe que quelques centièmes de son poids de matière colorante.

M. Rosenstiehl, par une ingénieuse comparaison, ramène le cas où la matière colorante agit chimiquement sur la fibre textile, c'est-à-dire le cas présent à celui des émanations sulfureuses qui s'exerceraient sur une pièce d'argent. Celle-ci noircit, parce qu'il s'est formé à sa surface une couche mince, adhérente, de sulfure d'argent, qui la protège contre une action ultérieure plus profonde. Une mince pellicule de la fibre textile entrerait seule en combinaison. « Que cette couche colorée soit placée à l'extérieur, à l'intérieur ou dans les replis de la fibre, le fait reste le même. La combinaison n'a eu lieu qu'avec une partie de la fibre, et non avec la masse entière (2). »

Affirmation des plus justes, mais dont je donnerai une autre interprétation. Si la combinaison ne s'étend pas à la masse entière, c'est que celle-ci ne possède pas les fonctions chimiques qui lui seraient indispensables pour cela; autrement dit, elle ne renferme pas de groupes carboxyles en nombre suffisant, mais ceux dont elle dispose sont parfaitement utilisés et saturés.

Schützenberger, guidé par des considérations que le lecteur trouvera à l'article ALBUMINOÏDES (*Dict. Würtz*, 2e suppl., p. 131), était, du reste, arrivé lui-même « à se demander si, dans les matières protéiques initiales, il existe réellement des groupes carboxyles, et s'ils ne se formeraient pas, au moment de la décomposition (par l'eau de baryte) par un mécanisme analogue à celui qui conduit à l'acide lactique aux dépens du sucre », c'est-à-dire par transposition intramoléculaire de l'oxygène.

Nous considérerons donc comme à peu près certain que les groupes carboxyles n'existent dans la laine naturelle qu'en faible nombre, qu'on peut les y développer par des traitements chimiques appropriés (alcalis, acides, oxydants, etc.), mais seulement jusqu'à de certaines limites: au delà, c'est la destruction de la molécule. On conçoit facilement que l'épidermose ne soit pas une matière homogène et qu'il y ait entre ses diverses couches des différences analogues à celles qui distinguent le bois parfait de l'aubier. On s'expliquera ainsi que, seules, certaines de ces couches soient assez sensibles aux agents chimiques ou autres pour subir une transformation, favorable à la teinture, mais n'allant pas jusqu'au démembrement de la molécule.

Si les groupes COOH ne préexistent pas et ne peuvent même exister dans la laine qu'en faible nombre, les groupes AzH, au contraire, y sont suffisamment nombreux, d'après les formules de Schützenberger. Cette constatation s'accorde avec le fait que la laine simplement débouillie se teint bien avec les colorants acides.

Absence de groupes aminogènes dans la laine. — On remarquera que les formules de Schützenberger ne renferment pas de groupes aminogènes NH^2, mais bien des groupes iminogènes NH.

Il semble pourtant, d'après les expériences de M. P. Richard (1), que la laine traitée par l'acide nitreux soit susceptible de se diazoter et de donner avec les phénols, en présence d'un grand excès d'alcali, des colorations analogues à celles des couleurs azoïques de la série aromatique. L'exactitude des faits observés par M. P. Richard est indiscutable. Mais ils peuvent aussi bien s'expliquer par la formation, aux dépens des groupes AzH, de *nitrosamines* avec lesquelles les phénols donneraient également lieu à des colorations.

J'apporte du reste à l'appui de cette manière de voir une preuve expérimentale directe de la non-existence de groupes NH^2 dans la laine. J'ai montré d'une manière générale qu'un mélange d'aldéhyde formique et d'acide sulfureux agit sur les corps renfermant des groupes NH^2, pour leur communiquer des *fonctions acides*, mais est sans action sur les corps ne contenant que des groupes AzH (2).

(1) *Dict. Würtz*, 2e Suppl., *loc. cit.*, p. 138, HYPOTHÈSE DE DRECHSEL.

(2) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1893, p. 414.

(1) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1888. Comités de Chimie, p. 75.

(2) *Rev. gén. des Mat. col.*, t. II, p. 126. B. F. 268686, du 12 juillet 1897.

L'acquisition par la laine de fonctions acides se traduirait (comme on l'a vu pour les traitements à SO^2 ou H^2O^2) par des variations dans ses aptitudes à se teindre. Or le résultat est quasi négatif. Au surplus, voici les essais.

Deux échantillons de laine sont passés pendant 1 heure à 70° C. dans un bain renfermant par litre d'eau, l'un 150 gr. de bisulfite de soude à 34° et 20 gr. de SO^4H^2, l'autre les mêmes ingrédients et en plus 50 gr. d'aldéhyde formique à 40 %. Après ce traitement, la moitié de chaque échantillon subit l'action d'un bain de sel de soude chaud.

La teinture en fuchsine témoigne d'un gain notable d'intensité pour l'échantillon passé en acide sulfureux : les autres sont faibles et ne diffèrent entre eux que d'une manière insignifiante.

Avec la fuchsine acide, au contraire, l'échantillon le moins bon est celui qui a été traité à l'acide sulfureux : les trois autres sont bons et sans différence sensible.

On arrive donc en plus à cette constatation curieuse, qu'en présence d'aldéhyde formique, l'acide sulfureux ne se fixe pas sur la laine, empêché qu'il en est, en quelque sorte, par l'action attractive qu'exerce sur lui l'aldéhyde. Ce résultat est heureux, car l'exaltation des fonctions acides de la laine eût pu être attribuée indifféremment, soit à la fixation de SO^3H^2 sur les groupes $\overline{N.C^nH^{2n}.CO}$, soit à la réaction simultanée du bisulfite et de l'aldéhyde sur les NH^2, et l'expérience n'eût pas été décisive.

En terminant ce travail, je ferai observer, comme conclusion, que l'étude de certains réactifs sur la laine et les résultats qui s'en sont suivis au point de vue de la teinture nous ont permis de jeter quelque lumière sur la constitution chimique de cette fibre, et par suite sur celle des albuminoïdes en général, telle que l'a établie Schützenberger dans son beau travail sur ces matières. Ce n'est, à vrai dire, qu'une vérification, mais elle est intéressante à constater, car elle démontre une fois de plus l'appui que des considérations de simple pratique peuvent prêter parfois à des conceptions de pure théorie.

189

NOTE SUR LE DOSAGE DE L'ANILINE

Par M. N. SCHAPOSCHNIKOFF.

Le dosage de l'aniline depuis bien longtemps est une question toujours ouverte, puisque l'ancien procédé de distillation fractionnée laisse beaucoup à désirer pour l'exécution et l'exactitude. La méthode proposée par Reinhardt (1) semble débarrassée de ces inconvénients et digne d'un examen spécial. Elle est basée sur la bromuration des amines par le bromate de potassium en solution bromhydrique.

Quoique cette réaction soit simple et nette, la méthode de Reinhardt, basée sur elle, peut être considérablement améliorée, comme je vais l'expliquer plus loin.

Reinhardt prépare lui-même la solution de bromate de potassium en dissolvant, à chaud, du brome dans un excès de potasse caustique. Mais cette préparation a des inconvénients, dont l'influence sur le dosage n'est pas facile à saisir et à apprécier. En mélangeant les quantités moléculaires de Br et de KHO, on n'est pas sûr que la réaction s'effectue complètement; le brome n'entre pas quantitativement en combinaison avec l'alcali, la solution reste toujours jaunâtre, même après une ébullition prolongée; d'autre part, le liquide peut renfermer de l'hypobromite de potassium; enfin, l'excès d'alcali est nuisible comme neutralisant l'acide bromhydrique, dont la présence est nécessaire.

Après avoir exécuté beaucoup d'essais avec les solutions préparées suivant les indications de Reinhardt, je les ai remplacées par une solution de bromate de potassium. On trouve celui-ci dans le commerce à l'état de grande pureté, on s'en sert largement aujourd'hui pour les enlevages par oxydation. La solution de ce sel doit être beaucoup plus faible que Reinhardt ne l'indique. Sa solution renferme 11 gr. 1 BrO^3 par 1 l., tandis que je dissous seulement dans un litre d'eau 8 gr. $KBrO^3$, c'est-à-dire une solution normale à peu près au tiers.

Pour dissoudre les amines je prends, pour 1 gr. de base, 60 gr. d'acide bromhydrique à 25 % HBr. L'aniline qui a été employée pour les essais de contrôle et pour fixer le titre de $KBrO^3$ distillait à 182°C., la *p.*-toluidine fondait à 45°C. Les solutions des amines renfermaient 10 gr. de base par litre; pour l'emploi, elles n'étaient pas étendues d'eau comme Reinhardt l'indique, car il est difficile de saisir la fin de la réaction dans les solutions trop étendues (surtout quand on a une solution faible de $KBrO^3$).

Pour contrôler la méthode modifiée de la manière indiquée ci-dessus, j'ai mélangé des solutions acides d'aniline et de toluidine dans des proportions différentes (voy. le tableau) et je les ai titrées avec $KBrO^3$. La réaction marche facilement à froid. Chaque goutte de bromate donne une tache jaune de brome dégagé qui produit un trouble qui disparaît d'abord dans un excès de liquide. Puis le trouble s'accentue et il se dépose un précipité blanc floconneux. Avec les toluidines, le liquide et le précipité ont

(1) Voir la *Chemiker-Zeitung*. **17** (1893), 413; *Zetschr. f. anal. Ch.* **33** (1894), 89, et Heermann, *Färberei-chemische Untersuchungen*, B. 115 (comme la méthode de Welter-Vaubel).

une nuance rosâtre; la toluidine pure et, surtout, l'*ortho*, donne un précipité rosé (1).

La bromuration terminée, le précipité se dépose en flocons et le liquide devient tout à fait clair; le moindre excès de $KBrO^3$ produit une coloration jaune, facilement visible. Cette coloration détermine précisément la fin du titrage. Quand la quantité de toluidine est considérable, la couleur rouge masque un peu la coloration jaune. Dans ce cas, on peut essayer le liquide avec du papier à l'iodure de potassium amidonné.

J'ai calculé les résultats de mes analyses d'après l'équation :

$$\frac{x}{t} + \frac{p-x}{t'} = n.$$

où p est le poids total des bases employées.
x — d'aniline;
t est le titre de la solution de $KBrO^3$ pour l'aniline;
t' — — — la toluidine;
n est le nombre de cm^3 de $KBrO^3$.

Pour mes essais de contrôle, j'ai déterminé t et t', séparément, dans les solutions d'aniline et de toluidine pures.

Le tableau suivant donne les résultats d'une série d'analyses de mélanges:

MÉLANGE PRÉPARÉ				POIDS total d'amines.	SOLUTION de KBrO³ cm³.	TROUVÉ Aniline %	DIFFÉRENCE.
cm³.		%					
Aniline.	Toluid.	Anil.	Tolui.				
50.0	—	100	—	0.5	97.0	—	—
49.5	0.5	99	1	0.5	96.7	99.3	+0.3
49.0	1.0	98	2	0.5	96.1	98.1	+0.1
48.5	1.5	97	3	0.5	95.6	97 0	0.0
48.0	2.0	96	4	0.5	95.0	95.8	—0.2
19.0	1.0	95	5	0.2	37.8	94 7	—0.3
18.8	1.2	94	6	0.2	37.6	93.5	—0.5
18.6	1.4	93	7	0.2	37.4	92.6	—0.4
18.4	1.6	92	8	0.2	37.3	91.7	—0.3
18.2	1.8	91	9	0.2	37.1	90.8	—0.2
18.0	2 0	90	10	0.2	36.9	89.8	—0.2
16.0	4.0	80	20	0.2	35.0	80.1	+0.1
14.0	6.0	70	30	0.2	33.1	70.1	+0.1
12.0	8.0	60	40	0.2	31.1	59.8	—0.2
10.0	10.0	50	50	0.2	29.2	49.9	—0.1
8.0	12.0	40	60	0.2	27.4	40.2	+0.2
6.0	14.0	30	70	0.2	25.4	30.0	0.0
4.0	16.0	20	80	0.2	23.5	20.1	+0.1
2.0	18 0	10	90	0.2	21.5	9.7	—0.3
—	50.0	—	100	0.5	49.1	—	—

Comme ce tableau le montre, la différence entre les chiffres trouvés et ceux calculés ne dépasse pas 0,3 %, de sorte que la méthode proposée peut être reconnue comme suffisamment exacte dans la pratique; avec cela, elle est simple et facile à exécuter. On pourrait arriver à des résultats beaucoup plus exacts, si on prend, pour chaque dosage, 1 gr. 5 à 2 gr. d'amines, et préparant des solutions acides de concentration indiquée (1).

Quand on calcule une analyse d'un mélange inconnu d'amines, on se sert de l'équation donnée par Reinhardt. Celle-ci diffère de la précédente en ce que t' n'est pas déterminé par un essai spécial, mais calculé d'après $t' = \frac{3}{2}\frac{107}{93}t$.

Quant au titre t, on le trouve toujours par l'aniline pure. Dans ces conditions, on calcule l'aniline d'après l'équation :

$$P = 100\left(2.377\frac{t}{p}n - 1.378\right)$$

J'ai trouvé, par cette méthode, dans l'aniline commerciale 99,8 % $C^6H^5.NH^2$ et dans la toluidine brute 11,8 % d'aniline.

Le titre de la solution de $KBrO^3$ est bien stable; je n'ai constaté aucune différence pendant un mois à peu près.

Institut technologique de Saint-Pétersbourg, Laboratoire des matières colorantes et de leur application.

(1) Les bromures ont été isolés et purifiés par cristallisation dans l'alcool. Ce sont des aiguilles longues. La tribromaniline (1 : 2 : 4 : 6) fondait à 119°,5, la dibrom-*p*.-toluidine (1 : 2 : 4 : 6) à 73°.

(1) Si on note les cm³ avec une précision de 0,1 cm³, l'erreur possible de l'analyse est de 0,25 % ($p = 0,2$ gr.), et elle s'abaisse jusqu'à 0,03 % ($p = 1,5$ gr.); ($t = 0,005153$).

Méthode perfectionnée de teinture en rouge de paranitraniline

Par M. Arthur G. GREEN.

Malgré tout ce qui a été publié sur le sujet, il restait à résoudre d'importantes questions relatives au rouge de paranitraniline ; on peut signaler les suivantes :

Le β-naphtol est-il fixé par le coton ou la solution est-elle simplement absorbée mécaniquement ?

Combien faut-il de β-naphtol pour une nuance nourrie ?

L'intensité des nuances est-elle proportionnelle à la quantité de β-naphtol sur la fibre ?

Le séchage, après foulardage au β-naphtol, est-il absolument nécessaire, et si oui, pourquoi ?

Quelle est la proportion de paranitraniline nécessaire pour une bonne nuance ?

Pour résoudre la première question, une série d'écheveaux de coton furent passés dans une certaine quantité de bain de β-naphtol jusqu'à ce que toute la solution ait été absorbée. Les écheveaux séchés et développés avec la para présentent tous la même intensité. La solution est donc simplement absorbée et il n'y a aucune affinité entre le coton et le β-naphtol.

L'observation précédente permet de déterminer la quantité de β-naphtol qui est celle que contient la solution absorbée par le coton. On trouve que, pour une teinte nourrie, il

faut 2 % de β-naphtol du poids du coton et des quantités plus petites donnent des nuances plus faibles, bien qu'il n'y ait pas proportionnalité entre la diminution d'intensité et la diminution du β-naphtol. Des quantités de β-naphtol supérieures à 2 % n'augmentent pas visiblement l'intensité, et même avec 5 % de β-naphtol, la couleur obtenue est plus faible qu'avec 2 %. Ce fait est dû à ce que la portion de couleur en combinaison intime avec la fibre est seule efficace ; cette proportion n'augmente plus avec le β-naphtol au delà d'une certaine limite, et l'excès ne donne qu'une couleur précipitée mécaniquement sur la fibre et qui, étant formée en solution au lieu d'être formée au sein de la fibre, est orangée et non rouge, et ne possède qu'un faible pouvoir colorant. Il est donc important que cet *excès* soit aussi petit que possible, car il rend la nuance terne et jaunâtre et elle lâche au frottement.

Les mêmes considérations répondent à la quatrième question : la nécessité du séchage, entre le foulardage et le développement, qui fait entrer le naphtol en association plus intime avec la fibre, de façon que le rouge se produise à l'intérieur de la fibre, au lieu d'être précipité mécaniquement à la surface. Si le coton n'est pas séché, on obtient une teinte bien plus faible et plus jaune, bien que peu de couleur soit perdue dans le bain.

Le procédé perfectionné de production du rouge para sur coton mercerisé (1), donne une nuance plus pure, plus corsée, plus bleue, plus brillante et plus uniforme, tandis que la solidité à la lumière est considérablement augmentée. Le prix de production du rouge sur coton mercerisé (un tiers du rouge d'Andrinople) est moindre que sur coton ordinaire, une quantité moitié de β-naphtol, et par suite de paranitraniline, étant suffisante pour obtenir les mêmes résultats.

D'où vient l'augmentation d'intensité sur coton mercerisé ?

a) Est-elle purement d'ordre physique ? Dépend-elle de l'augmentation de transparence de la fibre ?

b) Est-elle due à la capacité du coton mercerisé d'absorber plus de β-naphtol ?

c) Enfin, la fibre entrerait-elle en combinaison plus intime avec le naphtol ?

Mercer avait déjà annoncé que la plupart des couleurs étaient plus intenses et plus brillantes sur coton mercerisé ; et si la première explication (état physique différent de la fibre) était seule à considérer, on obtiendrait le même effet en mercerisant le rouge *après* teinture, puisque la soude caustique n'a pas d'action chimique sur le rouge de para. L'expérience a montré qu'il n'en est pas ainsi : le rouge devient plus intense, mais n'approche pas de celui obtenu par la mercerisation préalable, même avec une quantité absolue de couleur plus faible.

Pour vérifier la seconde hypothèse, l'expérience mentionnée au début fut répétée avec une série d'écheveaux de coton mercerisé et un bain plus dilué (1 p. β-naphtol dans 90 p. solution). En développant, on constate que les 3/5 du coton mercerisé ont absorbé presque tout le naphtol et le bain était presque épuisé à la fin. Ceci montre que le coton mercerisé possède, lui, une affinité marquée pour le β-naphtol qu'il enlève de ses solutions pour les épuiser presque complètement.

Là n'est cependant pas l'explication de l'intensité plus grande sur coton mercerisé, puisque 1,4 % et même 1 % de β-naphtol sur ce dernier donne une nuance plus corsée que 2 % sur coton ordinaire.

Il faut donc accepter la troisième explication : combinaison plus intime du β-naphtol avec la fibre et, par suite, plus de couleur formée au sein de la fibre.

Les échantillons n° 37 sur coton ordinaire et n° 38 sur coton mercerisé qui contiennent le premier 2 % β-naphtol et l'autre seulement 1 %, permettent de vérifier ce qui précède. Naturellement, des quantités supérieures de β-naphtol sur coton mercerisé donnent des nuances plus intenses et plus bleues.

Voici comment on obtient le rouge para par la nouvelle méthode :

Mercerisage. — Le coton, blanchi ou non, est immergé, pendant 1 h., dans une solution froide de soude caustique ($d = 1,15 = 20°$ B.). On lave le coton pour enlever la majeure partie de la soude (le coton retient 30 % de son poids).

L'opération peut se faire dans un cylindre à double fond perforé, traversé par la solution de soude. On déplace l'excès de lessive, lave dans une turbine et *foularde* par paquet de 1 k. dans un bain formé par 1 l. 1/4 « solution de naphtol PN » (Clayton Aniline C°) et 11 l. 1/4 d'eau, ajoutant, après chaque paquet, 85 cc. de « solution de naphtol PN ». On presse, enroule dans un tissu imprégné de naphtol et turbine. Les filés sont ensuite séchés. On peut employer avec avantage la machine rotatoire de Haubold (fig. 129) dont on commence par badigeonner les tiges de bois avec un linge imprégné de solution de β-naphtol, puis on dispose les écheveaux sur les bâtons. Le séchage s'effectue rapidement.

On développe alors dans une solution préparée avec, pour 75 k. de filé, 1 k. paranitraniline XF (Clayton) que l'on mélange bien avec 2 l. 1/2 d'eau froide ; on ajoute 2 l. HCl (35 %) ou 2 l. 1/2 HCl (28 %), on agite, verse 5 l. d'eau froide, puis, en une fois, 562 gr. de $NaNO^2$ dissous dans 2 l. 1/2 d'eau ; on remue et dilue à 30 l. avec de l'eau froide. Cette « solution diazoïque normale » se conserve bien. Pour développer, on ajoute, à 2 l. 1/2 de cette solution, 12 l. 1/2 d'eau froide et 2 l. 1/2 d'une solution d'acétate de soude obtenue en dissolvant 1 k. 815

(1) Voy. les articles du même auteur et les observations si intéressantes faites par Horace Kœchlin, *Rev. gén. des Mat. col.*, I, p. 82 et 115.

d'acétate de soude et 315 gr. de carbonate de soude dans 30 l. d'eau. On passe par paquet de 1 k. et ajoute, après chaque passage, 375 cc. de la solution de diazo et 375 cc. d'acétate de soude. Quand les 75 k. sont développés, on lave et savonne, à 60° C., pendant 10′ dans 1/4 °/₀ de savon.

Le prix de revient, malgré le coût supplémen-

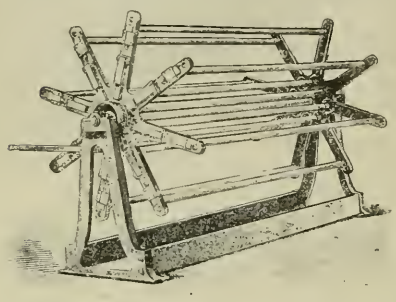


Fig. 129.

taire du mercerisage, permettrait une économie d'un dixième sur l'ancien procédé, sans tenir compte du labeur (le coût est environ 0 fr. 20 à 0 fr. 25 par k. de coton). La contraction du coton, dans les conditions précédentes, est de 17 °/₀.

Une question importante, surtout au point de vue du prix de revient, dans la production du rouge de paranitraniline et des couleurs analogues sur la fibre, est celle des machines, bien préférables au travail à la main, long et dispendieux. La figure 130 représente un appareil em-

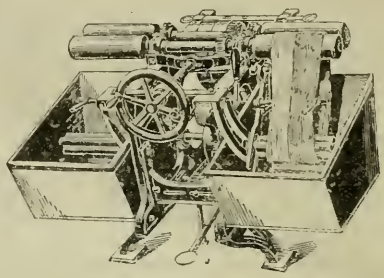


Fig. 130.

ployé à cet usage et qui fournit des résultats réguliers. D'un côté de l'appareil, on effectue le foulardage, et de l'autre on développe les filés.

181

LES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION EN 1897 (1)

Par M. A. BUNTROCK.

(2e article.)

II. — LA SOIE. — OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES

Les procédés ordinaires de dégommage de la soie ont pour but d'enlever la séricine par un bouillon au savon, ou plus rarement à l'acide phosphorique; M. Ris, au contraire, propose de traiter la soie brute par une solution d'aldéhyde formique produisant, avec la séricine, sur la fibre un composé insoluble qui résiste même à un bouillon prolongé au savon. Cette innovation a été suggérée sans doute par les brevets nombreux ayant pour objet l'action de l'aldéhyde formique sur la gélatine et autres corps de nature semblable; citons, par exemple, le *glutol*, résultant de l'action de l'aldéhyde sur la gélatine, qui est employé comme désinfectant. Le procédé de M. Ris aurait l'avantage d'éviter la perte de poids assez considérable qu'éprouve la soie brute par le dégommage, mais en revanche la soie ainsi traitée n'a plus l'éclat soyeux caractéristique, de même qu'elle est bien peu souple et se prête moins à la teinture que la marchandise dégommée d'après les procédés connus.

(1) Reproduction formellement interdite sans autorisation.

1° Blanchiment de la soie.

Le blanchiment de la soie s'effectue en général par l'action de l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre, l'acide sulfureux gazeux étant remplacé souvent par sa solution dans l'eau; parfois l'on se sert aussi d'une eau régale étendue. Dans ces derniers temps, on a employé avec succès l'eau oxygénée (peroxyde de sodium, etc.) pour blanchir la soie, dont l'éclat est augmenté très sensiblement par ce genre de traitement.

C'est surtout dans le blanchiment de la soie tussah que l'eau oxygénée est devenue presque indispensable. La soie tussah est colorée en un brun plus ou moins jaunâtre suivant la nourriture de l'*attacus mylitta* qui la fournit; ce dernier étant polyphage, s'accommode au besoin de feuilles de chêne dont le tannin paraît jouer un certain rôle dans la coloration de la fibre brute, et cette coloration est d'une résistance extraordinaire aux oxydants, ce qui rend le blanchiment de la soie tussah très difficile.

Le blanchiment au permanganate de potasse ne donne que des résultats insuffisants, car la soie ainsi traitée, est loin d'être blanche et ne se prête, par suite, qu'à la teinture en nuances

moyennes et foncées; pour les nuances claires, il faut avoir recours à l'eau oxygénée.

Au lieu de savon, on se sert alors de la soude pour le dégommage, puis on fait bouillir avec du savon et, après avoir lavé plusieurs fois, afin d'enlever les dernières traces de savon, on traite :

50 k. de soie brute avec une solution de
45 k. de sulfate de magnésie dans
1 250 lit. d'eau.

durant 3 heures à 30° C, en y ajoutant peu à peu

15 k. de peroxyde de sodium du commerce.

Puis on monte lentement à 80°; l'opération est terminée au bout des 2 heures. Certaines variétés de tussah exigent une concentration de 6-8 °/₀ de peroxyde de sodium; dans ce cas, on acidule à l'acide sulfurique, on lave la soie après blanchiment, puis on passe dans un bain de savon.

L'eau oxygénée comme telle, se prête de même très bien au blanchiment de la soie, mais le prix en est trop élevé; les solutions de peroxyde d'hydrogène étant très diluées, les frais de transport sont considérables et, de plus, leur stabilité est assez limitée.

Le peroxyde de baryum rend la soie cassante et la prive de son éclat.

L'emploi du peroxyde de sodium s'étendant de plus en plus, nous ne saurions quitter ce sujet sans donner quelques détails.

Le peroxyde de sodium de l'Aluminium Company à Londres, de Kœnigsvarter et Ebell à Hannovre, etc., est une poudre légèrement jaunâtre qui peut être conservée longtemps sans éprouver la moindre décomposition, à condition qu'elle soit à l'abri de l'air et de l'humidité, c'est-à-dire en récipients bien clos. Le peroxyde est très soluble dans l'eau et dans les acides en donnant du peroxyde d'hydrogène et, dans le premier cas, de la soude caustique, dans le second cas, une quantité de sel de soude équivalente à l'acide employé. Le peroxyde de sodium en poudre contient à peu près treize fois plus d'oxygène actif que le même poids d'eau oxygénée du commerce. Par suite de son pouvoir oxydant très prononcé, il faut avoir soin d'effectuer le blanchiment dans des cuves en bois ou en grès; les cuves en métal quelconque doivent être émaillées ou doublées de plomb, et il est évident que l'on doit éviter toute armature métallique dans le bain de blanchiment.

Quant à la préparation de ce bain, il ne faut pas oublier que le liquide doit être alcalin et, de plus, que la teneur en alcali libre ne doit être que très faible, parce qu'un excès d'alcali provoque un dédoublement tellement rapide que l'oxygène naissant se dégage avant d'avoir eu le temps d'agir sur les matières textiles.

La production d'oxygène actif — et par suite le blanchiment lui-même — est d'autant plus rapide que le bain est plus alcalin, et cette influence de l'alcali est encore considérablement augmentée par une élévation de température; le dédoublement du peroxyde, dans ces conditions, a lieu quelquefois d'une façon si rapide, que le liquide fait effervescence en dégageant l'oxygène, et son pouvoir oxydant devient nul au bout de quelques instants. Par conséquent, il faudra avoir soin de diminuer la quantité d'alcali en raison directe de l'élévation de température nécessaire pour le blanchiment; un bain neutre peut être porté à l'ébullition sans éprouver d'altération notable.

La dissolution du peroxyde de sodium dans l'eau produit, comme nous l'avons déjà dit, du peroxyde d'hydrogène et de l'alcali caustique et, théoriquement, il n'y aurait pas d'inconvénient à employer cette solution comme bain de blanchiment; en réalité, la quantité d'alcali caustique produite par le dédoublement est bien trop grande, le liquide se décompose instantanément en perdant son pouvoir oxydant. De plus, l'alcali caustique en excès altérerait la fibre et, pour cette raison seule, on ne pourrait se servir d'une simple dissolution de peroxyde dans l'eau pour le blanchiment. Il faudra donc préparer le bain de façon que la dissolution ait lieu simultanément avec la neutralisation de l'alcali libre. On dissout, par exemple, à froid, dans :

95 lit. d'eau
3 k. de sulfate de magnésie et ensuite
1 k. de peroxyde de sodium.

L'oxyde de magnésie précipité donne à la liqueur un aspect laiteux qui n'empêche en rien l'emploi pour le blanchiment des tissus ou des fibres peu sensibles. Toutefois, la magnésie communique au bain de blanchiment une réaction fortement alcaline, on a tourné cette dernière difficulté en y ajoutant

1 k. 25 d'acide sulfurique à 66° B.

servant à neutraliser la magnésie et à décomposer en même temps la petite quantité de peroxyde de magnésium formée. Le liquide redevient limpide et son pouvoir blanchissant est supérieur à celui d'un bain que l'on obtient d'après la recette suivante :

On ajoute à :

100 lit. d'eau
1 k. 35 d'acide sulf. 66° B., puis, à froid,
1 k. de peroxyde de sodium.

Dans le cas où la réaction du liquide ainsi obtenu est faiblement alcaline, on pourra s'en servir directement; mais, le plus souvent, la réaction est acide, et il faut alors ajouter une nouvelle quantité de peroxyde ou bien de l'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à réaction faiblement alcaline. L'ammoniaque peut être remplacée par un silicate alcalin soluble.

2° Procédés pour charger la soie.

La soie possède un pouvoir absorbant considérable pour un grand nombre de composés orga-

niques et inorganiques. Il faut citer en première ligne les corps tannants, le tannin et ses succédanés, qui sont absorbés en quantités notables par la soie. Les procédés pour la charger avec de telles substances organiques n'ont subi aucune modification qui mérite d'être mentionnée; en revanche, l'emploi des sels inorganiques se trouve enrichi de quelques procédés nouveaux.

On sait que pour charger la soie on la traitait d'abord par le chlorure stannique ($SnCl^2$) en solution, puis on lavait et on passait finalement dans un bain de soude ou de savon. L'augmentation de poids n'était pas bien forte, même après plusieurs traitements successifs. Ce dernier inconvénient n'est pas considérable, mais, par contre, le chlorure stannique est décomposé par l'eau en donnant d'abord de l'oxychlorure stannique qui, à son tour, se transforme, par l'action de la soude, en oxyde stannique, lequel, étant produit, dans la fibre même, a pour effet de l'affaiblir et de la détériorer en partie.

Plus tard, on fixait l'oxychlorure produit par le lavage à l'eau par le phosphate de soude au lieu du carbonate. On obtenait ainsi un phosphate stannique plus ou moins neutre qui attaquait moins la fibre; l'éclat soyeux est augmenté par ce procédé et le pouvoir absorbant pour de nouvelles quantités de chlorures est tellement renforcé que l'on est arrivé, par des passages réitérés et alternatifs en chlorure stannique et en phosphate de soude, à produire une augmentation de poids dépassant 120 % et, rappelons-le encore, la soie est altérée bien moins que par le fixage à la soude.

D'après le procédé Neuhaus, on traite la soie successivement par le chlorure stannique et par le phosphate de soude, puis on lave et on la soumet ensuite à l'action d'une solution de silicate de soude, enfin on savonne.

On obtient ainsi, dans la fibre, un mélange de phosphate et de silicate d'étain et l'augmentation de poids peut être poussée plus loin encore que d'après le procédé précédent.

Dans quelques procédés en usage aujourd'hui, on a remplacé avec succès les sels de soude, employés en second lieu pour fixer l'oxychlorure par les sels de plomb, de bismuth, de baryte et de tungstène — ce dernier par exemple, étant employé à l'état de tungstate de soude; — de même, on a traité la soie par le tannin et le chlorure stannique, ou bien par le tannin et les sels de fer, etc., mais ces procédés sont trop connus pour que nous y revenions ici.

Deux procédés nouveaux, celui de MM. Renard, Corron, Bonnet et Cie, et celui de M. C. A. Köttgen, représentent une combinaison du procédé au chlorure stannique et au phosphate avec le procédé Neuhaus, en y ajoutant des passages en sels métalliques.

D'après Renard, Corron, Bonnet et Cie (1), on traite la soie d'abord au chlorure stannique, on lave et on la soumet à l'action d'une solution de phosphate, de silicate ou molybdate de soude; puis on lave de nouveau et on traite finalement la soie ainsi préparée par une solution d'un sel de zinc, de magnésie, de fer, de manganèse, de cuivre, d'antimoine, de chrome, de baryte, de chaux, de strontiane ou de cérium. Au besoin, on répète ces passages. Les inventeurs prétendent que le procédé en question donne un fil très gonflé, le toucher et l'éclat désirés, tout en produisant une augmentation de poids considérable, et de plus le fil ne perd rien de sa solidité première.

Le procédé de C. A. Köttgen (1) se rapproche quelque peu du procédé Neuhaus, mais il en diffère en ce sens que l'on intercale un passage en sel métallique avant le traitement au silicate de soude. On traite la soie par une solution de chlorure stannique à 30° B. et, après avoir lavé à fond, on l'introduit dans un bain de phosphate de soude; on lave de nouveau avant de la soumettre à l'action d'une solution d'un sel de fer, de zinc, de chrome ou d'étain à 3°-5° B., ces sels pouvant être employés ensemble ou séparément. Ce traitement dure 1 heure; après lavage, on passe dans la solution acidulée d'un silicate alcalin (3°-5° B.). Il paraît que la soie augmente considérablement de poids d'après ce procédé tout en conservant ses autres propriétés caractéristiques.

Les renseignements sur l'application industrielle de ces deux derniers procédés cités font encore défaut; quant à la variante, qui consiste à traiter la soie par un sel d'alumine au lieu des sels cités plus haut, elle permet sans doute d'atteindre une augmentation de poids énorme, mais elle présente le grand désavantage d'attaquer tellement la fibre que celle-ci devient cassante et se désagrège quelquefois complètement.

Cette variante fait l'objet du brevet Puller, de date assez récente. Elle consiste à traiter la soie comme d'ordinaire avec une solution de chlorure stannique, à laver, à traiter ensuite par le phosphate de soude, et à passer, après avoir lavé de nouveau, dans un bain de sulfate d'alumine à 10° B. pendant une demi-heure. On fait suivre par un traitement au silicate de soude.

Notons, comme fait d'une grande portée industrielle pour les soieries de l'Allemagne et de la Suisse, la convention entre les fabricants de Crefeld et ceux de Zurich, d'après laquelle il est défendu, sous peine d'amende conventionnelle, *de charger la soie cuite de plus de 80 %*.

Citons encore les travaux plutôt théoriques de MM. Fraenkel et Fasal, et ceux de Gnehm et Bänziger, qui toutefois pourraient être de quelque utilité dans la pratique des procédés pour charger la soie.

Lorsqu'on se sert d'une solution de chlorure stannique pour charger la soie, on a toujours

(1) B. F. 258869. *Rev. des Mat. col.*, 1897, p. 24.

(1) B. F. 263463. *Rev. des Mat. col.*, 1897, p. 200.

soin de remonter les solutions stanniques à leur teneur primitive par addition de chlorure stannique solide; cependant on remarque facilement que les quantités d'étain absorbées par la fibre, partant l'augmentation de poids de la soie, ne sont plus les mêmes après plusieurs opérations consécutives avec une telle solution. L'explication qu'on donne ordinairement de ce fait est la suivante : la soie décompose la solution du chlorure stannique en un sel basique qu'elle absorbe et en une quantité équivalente de sel acide qui reste en solution, et la quantité de sel absorbée par la soie décroît proportionnellement à la composition acide de la solution.

MM. Fraenkel et Fasal (1) ont déterminé la teneur en étain, en chlore et en acide chlorhydrique d'une solution ayant servi plusieurs fois à charger la soie après avoir été remontée, après chaque opération, au même degré Baumé; contrairement aux résultats qu'on devait prévoir d'après l'explication ci-dessus, l'analyse leur a démontré que *la teneur en acide chlorhydrique n'augmente pas* après plusieurs opérations. Il faudra donc chercher une autre explication pour ces variations d'absorption; dépendent-elles de la nature chimique de la soie elle-même ou y a-t-il quelque rapport avec la décomposition du sel stannique lors du lavage? Espérons que les recherches seront poursuivies dans cette direction. MM. Gnehm et Bänziger (2) ont déterminé par analyse les quantités d'étain, d'acide phosphorique et de silice absorbées par la soie dans les bains consécutifs; ils ont mesuré en outre l'extensibilité et la ténacité du fil de soie après chaque opération.

Il résulte des données de Gnehm et Bänziger que les quantités d'oxyde d'étain, d'acide phosphorique et de silice absorbées par la soie sont assez considérables; les échantillons analysés contenaient un excès de SnO^2, c'est-à-dire bien plus qu'il n'aurait fallu pour la formation de sels neutres. Il paraît que la soie qui a été traitée au chlorure stannique, puis au phosphate de soude, renferme un composé de la formule : $4SnO^2,P^2O^5$. L'extensibilité décroît à mesure que la soie est plus chargée; toutefois, elle remonte quelquefois d'une manière passagère, surtout après traitement aux silicates solubles. La ténacité ne varie que d'une manière insignifiante. Un autre fait intéressant, c'est que la soie, même celle qui a été chargée au maximum, ne subit aucune altération quand elle est soumise à une température de 40° C. pendant 40 heures; mais la ténacité et l'extensibilité diminuent un peu si la soie est portée durant le même temps à une température un peu plus élevée, 55° à 65° C. par exemple.

L'influence des rayons solaires est des plus funestes : la résistance à la rupture des échantillons exposés au soleil a diminué de moitié et plus, comparée aux échantillons non exposés. La ténacité d'un échantillon ayant subi 6 passages au chlorure n'a même pu être déterminée par la simple raison que la fibre tombait en lambeaux au moindre attouchement.

(1) *Mittheilungen des k.k. technologischen Gewerbe-museums in Wien*, 1897, p. 230.

(2) *Rev. des mat. col.*, 1897, p. 105; 1898, p. 131. *Färber-Zeitung*, 1897, p. 1.

III. — LE COTON. — OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES

1° Blanchiment du coton.

Les méthodes actuelles de blanchiment du coton, répondant en tous points aux exigences de l'industrie, n'ont été sujettes qu'à des modifications insignifiantes depuis des années; en conséquence, nous n'avons à signaler aucune innovation importante pour l'année 1897.

Afin d'accélérer la dissolution des matières résineuses qui souillent le coton brut avant le blanchiment, M. A. Endler propose d'ajouter du sel marin au bain de blanchiment : on foularde la marchandise avec une solution de soude caustique additionnée de chlorure et de bisulfite de sodium.

80 k. de soude caustique 34° B.,
40 k. de sel marin,
40 lit. de bisulfite 1 : 3,
4000 lit. d'eau.

On fait suivre d'un vaporisage de 30-60 minutes, puis on blanchit selon la manière connue avec une solution de chlorure de chaux.

L'emploi du chlorure de chaux produit par voie électrolytique a donné de très bons résultats dans ces derniers temps, de même que l'emploi des agents oxydants en solution provenant également de l'électrolyse. La production de la totalité du chlorure de chaux par l'électrolyse n'étant plus qu'une question de temps, on fera bien de ne pas perdre de vue ces produits et multiplier les essais dans cette direction (1).

Le procédé de blanchiment Thies et Herzig a été appliqué avec un succès complet dans plusieurs grandes usines; nous y reviendrons dans un article détaillé.

D'après le procédé de C. Pieper, on imprègne les tissus avec une solution alcaline et, pour concentrer la solution, on passe les tissus déployés sur des surfaces métalliques de température élevée; au besoin, on répète plusieurs fois cette opération en imprégnant chaque fois avec une nouvelle quantité d'alcali (jusqu'à dix-huit fois) jusqu'à ce que la décomposition et la dissolution des souillures et des taches soient complètes (2).

Ce procédé nous paraît un peu compliqué.

2° Production d'un éclat soyeux sur coton.

Le succès industriel énorme des brevets de MM. Thomas et Prévost concernant la production d'un brillant soyeux sur coton est trop ré-

(1) Voir l'article de M. Dubosc. *Rev. des mat. col.*, 1897 p. 201.

(2) D. R. 91122.

cent pour que nous nous y arrêtions dans une revue annuelle.

Il est évident qu'on s'est efforcé de toutes parts d'obtenir ce fameux éclat soyeux sur coton indépendamment des brevets Thomas et Prévost, mais il faut avouer que les essais multiples faits dans cette direction ont été assez infructueux jusqu'ici.

En résumé, on peut dire que tous les procédés en question, d'après lesquels on obtient un lustre soyeux remarquable sur coton, se rapprochent plus ou moins du procédé dit de Thomas et Prévost. Qu'on nous permette, vu leur importance, de récapituler brièvement ces brevets de Thomas et Prévost.

Si l'on soumet la fibre végétale en général, et particulièrement le coton, à l'action des alcalis ou des acides concentrés, elle acquiert un pouvoir absorbant considérable pour les colorants et pour les mordants; en outre, sa solidité est augmentée sensiblement; ce genre de traitement présente un inconvénient très fâcheux: la fibre végétale éprouve un retrait considérable, et pour y remédier on a été obligé de la soumettre, sous forme d'écheveaux fortement tendus, à l'action des alcalis et des acides; l'action de l'agent mercerisateur étant terminée au bout de quelques instants, on rince tout en maintenant la tension. C'est une solution concentrée de soude caustique qui a donné les meilleurs résultats comme agent alcalin; quant aux acides, tant pour le prix que pour les résultats obtenus, il n'y a guère que l'acide sulfurique qui puisse être employé, mais sa manipulation exige encore plus de précautions que celle de la soude caustique. On peut éviter aussi le retrait du coton en traitant, la fibre non tendue, par les ingrédients cités, à condition d'étirer et d'allonger jusqu'aux dimensions primitives les écheveaux et tissus passés à l'alcali et rétrécis, pendant qu'ils sont encore imprégnés du liquide mercerisant. Il faut toujours avoir soin de laver sous tension. Le coton mercerisé ainsi à l'état tendu l'emporte sur le coton non mercerisé par son lustre soyeux, par sa plus grande affinité pour les colorants et mordants (bien que cette dernière propriété soit un peu moins prononcée que pour le coton mercerisé sans tension) (1), et enfin par sa résistance plus grande à la rupture.

Au lieu d'employer un appareil spécial pour la tension, on pourra mercériser la fibre textile enroulée sur bobine ou canette, etc., le fil étant déjà soumis à une certaine tension par le fait même de son enroulement, tension qui est encore augmentée par la tendance de retrait qu'éprouve le textile par suite de l'action de l'alcali. Si l'on allonge la fibre tendue ou non durant le mercerisage, de façon à dépasser les dimensions premières, on peut la laver sans maintenir la tension et sans que le retrait définitif soit aussi considérable que par un mercerisage sans tension, le retrait du fil étant compensé entièrement ou en partie par l'allongement que l'on avait fait subir aux écheveaux. Ce mode opératoire est indiqué surtout lorsqu'il s'agit de la mercerisation de fils à faible torsion.

En général, le mercerisage a lieu bien plus vite si l'on a soin d'abaisser la température du liquide; c'est pourquoi l'on obtient les mêmes effets de lustre, soit par une solution concentrée de soude caustique à température ordinaire, soit par une solution plus faible à basse température (1). Si l'on opère, par exemple, avec une solution caustique de 10°-12° B. et à 0° C., on arrive au même résultat que si on l'avait passé dans une solution marquant 15° B. à 16° C.

D'autres variantes consistent à mercériser la marchandise à l'état tendu par une solution caustique chauffée à une température plus ou moins élevée; enfin on a obtenu du brillant soyeux en soumettant la fibre sous tension à une forte pression par un passage entre deux rouleaux mobiles, etc.

Remarquons en passant que les fibres végétales qui ont été traitées à l'acide nitrique se prêtent encore très bien à la mercerisation.

On peut produire aussi des dessins mats et brillants côte à côte sur tissu mercerisé en y réservant certains endroits par impression d'une solution de gomme ou d'albumine ou, ce qui revient au même, en neutralisant l'effet de la soude caustique en ces endroits par impression préalable d'acide acétique, lactique, chlorhydrique, de sulfate d'alumine, d'alun, etc.

Il a été question plusieurs fois, dans cette *Revue*, de la ressemblance qui existe entre les brevets de Thomas et Prévost (2) avec ceux de Lowe qui les ont précédés. Cette ressemblance n'a pas empêché le procédé Thomas et Prévost d'avoir été brevété dans tous les pays et même en Angleterre, où les tentatives de Lowe avaient déjà été l'objet d'un brevet; les revendications de Thomas et Prévost n'ont été refusées qu'en tant qu'il s'agit de la mercerisation du coton à l'état tendu par l'action des alcalis caustiques, l'action des acides concentrés étant reconnue valide (3).

(1) Voy. l'article de A. Buntrock, *Nouveaux procédés pour donner un brillant soyeux au coton*. Cette *Revue*, t. I, p. 297.

(1) Cette action plus intense de la soude caustique à basse température se trouve déjà mentionnée dans le brevet anglais du 24 octobre 1850, de J. Mercer.

(2) Voici l'énumération des brevets de Thomas et Prévost dans les différents pays, énumération que nous croyons être assez complète :

Etats-Unis : 606896 (1898), 606897 (1898).

Allemagne : 85564 (1895), brevet additionnel 97604 (1898).

France : 238948 (1895), 246244 (1895), 259625 (1896) et deux brevets additionnels de 1897.

Autriche : r. 45 r. 3797 (1895), r. 46 r. 2260 (1896).

Angleterre : 18040 (1895), 20715 (1896), 20716 (1896).

Belgique : 92001 (1896), 119665 (1896), 121771 (1896), 124652 (1896), 124653 (1896), 124655 (1896).

Italie : 41523 308 (1896).

Plusieurs de ces brevets contiennent les dessins des machines particulièrement destinées à produire un lustre soyeux sur coton.

(3) Voir *Rev. gén. des Mat. col.*, t. I, p. 126 et 228.

En Allemagne, cette question est à l'ordre du jour en ce moment; les possesseurs des brevets de Thomas et Prévost, la maison Bamberg, Baumwoll Industrie Gesellschaft à Barmen, avaient lancé dans les grands journaux un avis disant que le procédé de la maison Kleinewefers Söhne (brevet dont il sera question plus bas) de Crefeld enfreignait leur brevet additionnel 9766¼ du 18 mars 1898 et menaçaient de poursuite les concessionnaires de ce brevet. La maison Kleinewefers Söhne vient d'y répondre par un manifeste déclarant que l'Office des brevets à Berlin avait au contraire reconnu leur brevet indépendant du brevet additionnel cité plus haut, dans lequel la *tension* seule du coton a été brevetée en réalité et qu'il sera décidé de sa demande en nullité concernant le brevet principal 8556¼ de Thomas et Prévost au mois de juin prochain. Vu la grande portée de ces brevets, nous avons cru pouvoir donner tous ces détails.

Passons maintenant aux autres procédés destinés à produire des effets semblables sur coton et disons tout de suite que la plupart des brevets que nous allons décrire sommairement n'ont eu aucun succès pratique; dépourvus de points de vue nouveaux, la majeure partie de ces brevets ne doivent leur existence qu'à l'indulgence de la commission chargée de les examiner.

Ceux qui ont eu du succès présentent tous comme point saillant la mercerisation du coton *à l'état tendu* et le lustre soyeux obtenu est généralement fort beau.

Il est vrai que quelques-uns de ces brevets contiennent des innovations remarquables; d'autres, au contraire, ne constituent qu'un mercerisage à tension latente pour ainsi dire; un certain nombre, enfin, se sont proposé d'exécuter le mercerisage d'une façon aussi simple que possible et à bon marché, au moyen d'appareils et de machines spéciaux.

Il existe un certain nombre de machines et d'appareils non brevetés qui ont résolu d'une manière souvent heureuse les difficultés d'ordre mécanique que présente le procédé de Thomas et Prévost. Les occasions de voir ces appareils sont assez rares et nous ne manquerons pas d'en donner des détails plus tard.

a) Procédé pour obtenir un lustre soyeux sur coton par mercerisation *à l'état tendu.*

Procédé de J. Kleinewefers Söhne à Crefeld (1). — Les écheveaux de coton secs sont enroulés sur une bobine ou bien sur le tambour même d'une essoreuse centrifuge; l'essoreuse étant mise en marche est d'abord trempée à fond avec de l'eau qui y est projetée au moyen d'un tube éjecteur placé dans la partie centrale de l'appareil; on fait arriver ensuite, par le même tube, de la soude caustique et, le mercerisage étant achevé, l'alcali est remplacé par de l'eau pour le lavage.

Dans cet appareil, la tension de la fibre est provoquée par la force centrifuge qui empêche le retrait. Le tout se trouve placé dans une caisse destinée à recueillir la soude caustique en excès.

Cet appareil a fait ses preuves dans la pratique industrielle et tout le monde est d'accord pour louer ce procédé à la fois très élégant et très expéditif; en effet, les écheveaux sont placés dans l'essoreuse tels qu'ils sont et, après le mercerisage, on les en retire lavés et presque secs; le procédé est applicable aux filés les plus minces. Autre avantage non moins important : l'ouvrier chargé du mercerisage est tout à fait à l'abri des accidents souvent funestes provoqués par l'alcali caustique.

Procédé de C. Brückner's Nachfolger. — On enroule le tissu autour d'un tambour plongeant dans la soude caustique et on l'y soumet à un martelage énergique pendant que le tambour est en mouvement. Cette opération aurait pour effet de faire pénétrer davantage l'alcali dans la fibre.

L'enroulement du tissu prévient le retrait en longueur du tissu; mais, somme toute, le procédé est sans importance, car une marchandise trempée complètement par l'eau absorbe facilement l'alcali sans que l'on ait besoin d'en renforcer l'action par un traitement mécanique.

Procédé de Bernhard. — On passe les tissus dans l'alcali caustique et on les enroule immédiatement après, à l'état tendu, autour d'un rouleau au-dessus duquel se trouve placé un second rouleau métallique très lourd qui exerce une forte pression par roulement sur la marchandise durant le calandrage. Le rouleau inférieur qui porte le tissu est perforé de manière que l'on puisse effectuer le lavage sur le rouleau même.

C'est toujours le même principe : on mercerise et on lave à l'état tendu, mais remarquons que, dans le cas présent, la tension n'est exercée que dans le sens de la longueur (1).

Une variante de ce procédé consiste à enrouler le tissu directement sur le rouleau perforé et à le traiter ensuite par l'alcali caustique, puis par l'eau et enfin par un acide dilué. C'est le cas de parler de ce que nous avons désigné plus haut par tension latente.

Procédé de Liebmann. — Ce brevet est caractérisé par l'emploi d'une machine spéciale destinée à merceriser le coton à l'état tendu (2).

La machine en question ne présente rien de remarquable, ce que l'on peut dire également de l'appareil employé dans le :

Procédé de Fliegel. — Qui consiste, lui aussi, à merceriser le coton à l'état tendu en y appor-

(1) B. F. 265164, *Rev. gén. des Mat. col.*, t. II, p. 124, 128.

(1) Brevet russe du 16 avril 1897; E. P. 16840 (1896), *Rev. gén. des Mat. col.*, t. I, p. 291.

(2) E. P. 19633 (1896). *Rev. des Mat. col.*, 1897, p. 291

tant quelques modifications d'ordre mécanique assez ingénues (1).

Procédé de Mommer et Cie. — Ce procédé s'applique surtout aux tissus à maille, bas, chaussettes, etc. Les bas sont mercerisés sans tension et on les passe ensuite sur une espèce de botte en caoutchouc qui est gonflée ensuite par la vapeur: on lave en maintenant la tension exercée par le corps en caoutchouc (2).

Les résultats obtenus d'après ce procédé sont satisfaisants, mais, dans la plupart des cas, il sera bien plus simple de merceriser les filés avant le tissage.

Procédé de E. W. Friedrich. — Au lieu de faire suivre la mercerisation du coton par l'alcali caustique, d'un lavage, à l'état tendu, avec de l'eau ou des acides dilués, Friedrich mercerise sans tension, puis il soumet la marchandise — à l'état tendu cette fois — à l'action des gaz tels que l'acide carbonique et l'acide sulfureux, capables de neutraliser l'alcali qui est retenu par la fibre. Cette action des gaz acides a lieu dans des chambres spéciales, et il est évident qu'on ne doit pas se servir d'un gaz qui attaque la fibre. Si le mercerisage a été effectué à l'aide d'un acide concentré, on se servira du gaz ammoniac pour neutraliser cet acide (3).

Cette méthode de neutralisation de l'alcali caustique sur la fibre n'est pas sans présenter des difficultés sérieuses dans son application industrielle, et il est fort probable que l'on ne s'en servira que dans le cas où il s'agit d'employer un procédé indépendant des brevets de Thomas et Prévost.

Procédé de la Société anonyme d'industrie textile, Dollfus, Mieg et Cie. — Les filés de coton mercerisés sans tension et séchés ensuite éprouvent un retrait en longueur d'environ 20 %; si on essaie de les allonger en cet état, on n'obtient qu'une augmentation de 5 % au plus. Il est facile, au contraire, de faire reprendre aux filés leur longueur initiale, si l'on a soin de les mouiller avec de l'eau, de la vapeur d'eau ou avec un autre agent volatil comme l'éther, l'alcool, le benzène, etc., avant de les étirer dans des appareils spéciaux. L'éclat soyeux que l'on obtient est d'autant plus prononcé que la tension durant le mouillage et le séchage a été plus forte (4).

On a travaillé d'après ce procédé avant que le brevet Dollfus, Mieg et Cie fût publié.

Procédé de C. Seyfert. — On mercerise le coton non tendu avec de la soude caustique, on l'essore et on le sèche à une température de 40° C au plus, après l'avoir fixé sur des tourniquets à sécher, qui permettent de le soumettre à une certaine tension. On termine par un lavage sans tension (5).

Il est probable que ce procédé n'est pas facile à exécuter en pratique, et on ne voit pas trop en quoi il serait préférable au procédé Thomas et Prévost: la tendance de ce brevet est trop visible pour que nous ayons besoin d'y insister.

Procédé de J. Schneider. — Afin de prévenir de prime abord l'absorption de l'acide carbonique de l'air par l'alcali caustique servant à merceriser, absorption qui a pour effet de diminuer graduellement l'effet mercerisateur, J. Schneider propose d'employer des solutions de sulfure de sodium ou de potassium au lieu de la soude caustique. Le bain de mercerisage est additionné en outre d'une certaine quantité d'alcool méthylique ou éthylique, d'huile pour rouge turc, de benzène, de naphte, d'essence de térébenthine, de pétrole, etc.: ces additions, qui surnagent, empêchent le contact de l'air avec le sulfure, et les filés qu'on introduit dans un tel bain seront tout d'abord imprégnés par ces liquides qui leur enlèvent les dernières traces de corps gras ou résineux. L'inventeur prétend que la fibre imprégnée de ces ingrédients est pénétrée bien plus facilement par le liquide mercerisateur. Les filés sont soumis à une forte tension durant l'action du sulfure ou immédiatement après (1).

Le pouvoir mercerisateur des sulfures alcalins est bien moins prononcé que celui des alcalis caustiques, et le lustre soyeux qu'on obtient d'après ce procédé a moins d'éclat que d'après le procédé Thomas et Prévost; de même, le coton ainsi traité ne se teint guère plus fortement que le coton ordinaire; ajoutons encore qu'une addition de benzène, par exemple, loin de favoriser la pénétration du sulfure dans la fibre, empêche presque complètement l'action mercerisatrice du sulfure alcalin.

Procédé des Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning. — On traite les filés non tendus par un mélange de 100 parties de soude caustique à 28° B. et de 10 parties de silicate soluble à 41° B. Les écheveaux n'éprouvent qu'un retrait insignifiant par ce traitement. Une faible tension des filés rincés et encore humides après le mercerisage à la soude caustique et au silicate suffit pour redonner aux écheveaux leur longueur initiale. Cette faible tension est obtenue d'une manière très simple en séchant les filés sur un dévidoir en mouvement. Les inventeurs croient pouvoir affirmer que le brillant soyeux qu'on obtient de cette façon ne le cède en rien à celui du coton mercerisé d'après Thomas et Prévost.

Des expériences comparatives faites à ce sujet ont démontré que l'addition du silicate soluble n'a pas seulement pour effet de diluer pour ainsi dire l'alcali caustique — ce qui expliquerait le faible retrait d'après ce procédé, — mais on a été obligé, au contraire, d'admettre que, par

(1) Brevet autrichien 1897.

(2) D. P. 95904. Voir la description détaillée dans cette Revue, t. II, p. 246.

(3) Demande de brevet allemand. F. 9630.

(4) B. F. 267459.

(5) B. F. 262471. *Rev. gén. des Mat. col.*, t. I, p. 90.

(1) B. F. 264539. *Rev. gén. des Mat. col.*, t. I, p. 282.

suite des propriétés colloïdales de la silice, celle-ci empêche la diffusion des solutions salines à travers la membrane cellulaire gonflée par l'action de l'alcali ; les cellules étant remplies de liquide ne se contractent pas, sans que l'on ait besoin de prévenir le retrait par une forte tension (1).

Il est vrai que l'addition d'un silicate soluble empêche le retrait dans une certaine mesure, bien que la portée de ce fait soit un peu exagérée dans cette demande de brevet; il est certain aussi que l'explication qu'en ont donnée les Farbverke Höchst n'est pas plausible. D'autre part, le lustre soyeux que l'on obtient en s'en tenant à la recette ci-dessus est à peu près nul; l'effet désiré n'est produit que si l'on étire les écheveaux afin de leur redonner leur longueur initiale et — c'est toujours la même histoire — le lustre soyeux est d'autant plus intense que le retrait a été plus fort !

b) Procédés pour obtenir un brillant soyeux sur coton *sans tension de la fibre.*

Procédé de la Société anonyme des blanchiments, teintures et impressions. — Pour obtenir un lustre soyeux sur coton par mercerisation sans tension, il faut ajouter, d'après les indications de la Société, des agents favorisant le mercerisage tout en empêchant le retrait de la fibre, tels que l'éther, l'alcool, les carbures d'hydrogène, etc. Il paraît, d'après ses données, que ces additions permettent d'enlever plus facilement l'alcali en excès lors du rinçage et que le lustre soyeux est encore rehaussé par un vaporisage ultérieur. Les écheveaux non tendus traités de cette façon dans un bain composé de 200 parties de soude caustique et de 50 parties d'alcool n'éprouveraient qu'un retrait de 4 % au maximum (2).

Ce procédé est sans valeur pratique, car il est impossible d'obtenir le moindre éclat soyeux en travaillant de la façon indiquée. En immergeant des filés de coton secs dans un bain composé de soude caustique et d'éther, par exemple, il n'y a aucun retrait pour la simple raison qu'il n'y a aucune action mercerisante, probablement parce que l'éther qui surnage trempe la fibre en premier lieu, ce qui la rend pour ainsi dire invulnérable vis-à-vis de l'alcali. Citons un fait qui paraît confirmer cette explication : les filés qui ont d'abord été mouillés à l'eau avant d'être immergés éprouvent un retrait presque aussi considérable que s'ils avaient été traités à la soude caustique seule.

Même objection quant au brevet additionnel (3) qui propose d'ajouter en outre du sulfocyanure d'ammoniaque au mélange de soude caustique et d'éther. Le brillant soyeux est nul et la fibre s'y comporte d'une façon analogue.

(1) Demande de brevet allemand, F. 9878 et E. P. 10784. *Rev. gén. des Mat. col.* 1898, p. 250.

(2) B. F. 264546. *Rev. gén. des Mat. col.*, t. I, p. 196.

(3) Addition du 27 avril 1897. *Rev. des Mat. col.*, t. I, p. 327.

Procédé de C.-F. Ahnert. — Le coton débouilli à l'eau durant 3 ou 4 heures est passé dans un bain de savon concentré contenant 15 parties de savon pour 100 parties de filés à une température de 25°-35° C. On l'immerge ensuite durant 1 ou 2 heures dans la soude caustique à 25° à 35° B. On exprime fortement la marchandise, on la rince à l'eau froide, on exprime de nouveau et on passe en acide sulfurique de 3°-5° B. Après lavage, on termine par un bain de savon additionné de soude caustique (1).

Valeur nulle.

c) Procédés pour obtenir un lustre soyeux sur coton par l'action d'une solution de collodion.

Procédé de E. Heberlein. — On peut communiquer un lustre au coton et à d'autres matières textiles d'origine végétale ou animale en les traitant par une solution de collodion dans un mélange d'alcool et d'éther, solution qui contient en même temps un colorant approprié ; les matières textiles sont imprégnées par cette solution colorée, et par séchage il se dépose une couche mince à lustre soyeux de cellulose nitrée (2).

Les résultats qu'on obtient, d'après ce procédé, sont assez satisfaisants, mais les fils y acquièrent une certaine raideur et deviennent très inflammables.

Procédé de Jakob. — Ce procédé se rapproche beaucoup du procédé Heberlein ; le lustre soyeux est également produit par un dépôt de collodion.

d) Procédés pour obtenir un lustre soyeux sur coton par des traitements purement mécaniques.

Procédé de Deissler. — On se sert d'une plaque ou d'un rouleau en acier garni de nombreuses petites surfaces situées dans différents plans mutuellement angulaires. Ces surfaces sont tellement petites que l'étendue d'un millimètre présente 5 à 20 stries, c'est-à-dire 10 à 40 facettes.

Le tissu auquel on veut communiquer un brillant soyeux est comprimé à l'aide d'une plaque ou d'un rouleau ainsi travaillé, à raison de 30 à 50 k. par centimètre carré. Pour que le lustre soit plus stable, il est nécessaire d'exercer cette pression à une température élevée. Il est évident qu'on peut soumettre la laine aussi bien que le coton et la mi-laine, etc., à ce traitement.

Le lustre soyeux obtenu d'après ce procédé est très remarquable. Il est intéressant de constater que ce genre de traitement du coton, surtout en écheveaux, entre deux rouleaux mobiles, est rentré en grâces dans ces derniers temps, et qu'on l'applique même au coton mer-

(1) B. F. 263912. *Rev. gén. des Mat. col.*, t. I, p. 196.

(2) B. F. 257045. *Rev. gén. des Mat. col.*, t. I, p. 64.

cerisé à la soude caustique ou à l'acide nitrique.

Mentionnons encore les procédés suivants, qui se rattachent à la mercerisation du coton :

Procédé des Farbenfabriken vorm. Bayer et Cie. — Mercerisage et teinture combinés. — Ce procédé a pour but de merceriser et de teindre le coton dans un seul et même bain fortement alcalin. Les colorants directs que l'on obtient par fusion de certains dérivés organiques avec le soufre et les sulfures alcalins en présence de la soude caustique, tels que le cachou de Laval, le brun noir Katigène, le noir Vidal, le noir solide, le vert italien, etc., ces colorants teignent bien mieux le coton lorsque le bain de teinture renferme de l'alcali caustique au lieu d'être neutre ou alcalin par carbonate ou par sulfure.

Par exemple, le brun noir Katigène, qui ne donne qu'un brun foncé sur coton, même si l'on emploie 60-100 % de colorant, donne, au contraire, un noir foncé si on ajoute de la soude caustique au bain de teinture. Le coton étant teint à l'état tendu, on obtiendra en même temps un lustre soyeux (1).

Ce procédé a été appliqué avec succès. Afin de communiquer au coton, en dehors du lustre soyeux, le toucher craquant de la soie, on précipite des acides gras convenables sur la fibre. Il suffit, pour cela, d'imprégner les colorants avec une solution d'acétate de chaux, de passer d'abord dans un bain de savon, et finalement dans une solution d'acide tartrique ou acétique. On sèche sans lavage préalable.

3° Mordançage du coton.

Les nouveaux mordants que nous avons mentionnés dans le chapitre concernant le mordançage de la laine — et surtout les terres alcalines rares — ont été étudiés par MM. Scheurer et Brylinski (2) et par M. Kossmann au point de vue de leur application au mordançage du coton. Les résultats obtenus n'ont eu rien de remarquable et ne l'emportaient en rien sur les mordants connus et employés jusqu'à aujourd'hui.

Nous avons déjà dit plus haut que le procédé de C. H. Böhringer Sohn concernant le mordançage au chromate d'oxyde de chrome et au lactate d'oxyde de chrome (1), a été appliqué avec succès à la teinture de l'alizarine sur coton.

Le brevet de Kearns, Allan et Cie (2) propose de remplacer l'antimoine, pour le fixage du tannin, par les sels doubles cristallisés du titane, particulièrement par le sel double d'oxalate d'ammoniaque et d'oxalate de titane. Les nuances obtenues sur coton mordancé au tannin et au titane avec les colorants basiques sont plus rougeâtres et plus riches que sur mordant de tannin-antimoine. La solidité est à peu près la même, mais pour obtenir des nuances irréprochables et solides aux acides, il est indispensable de se servir de sels de titane exempts de fer.

C. H. Böhringer Sohn a remplacé le tartrate, généralement employé aujourd'hui pour fixer le tannin, par le lactate de zinc; ce mordant se prête aussi à la teinture des couleurs d'alizarine et autres colorants à mordant (3).

Ce nouveau procédé ne l'emporte en rien sur le procédé au tartrate; il est vrai qu'il est un peu moins cher, mais en revanche les couleurs fixées ainsi sont très peu solides aux acides et, pour prendre un point de comparaison, moins solides en général que si elles avaient été fixées au tannin et à l'acétate de zinc, que l'on savait depuis longtemps être peu résistants.

Les nouveaux procédés de mordançage du coton au tannin, et la teinture aux colorants basiques comme les couleurs *Janus* des Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, seront traités dans le chapitre concernant la teinture du coton. (*A suivre.*)

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE

LES PRÉDÉCESSEURS DE CHEVREUL

Par M. Albert SCHEURER.

(3e article. — Suite et fin.)

LES PRÉDÉCESSEURS DES PRÉDÉCESSEURS. — CONCLUSIONS.

La science des couleurs n'a pas débuté brusquement au XVIIe siècle. Il n'est guère de phénomènes organoleptiques, se rapportant aux impressions directes de nos sens, qui n'aient, à toutes les époques, frappé l'esprit observateur des hommes.

Plateau (3), à qui nous empruntons les données qu'on lira plus bas, a fait le relevé méthodique et raisonné de tout ce qui a été écrit sur la vision des couleurs jusqu'en 1800.

Son étude, réduite, à partir de 1800, à une bibliographie simple, s'étend jusqu'en 1882, et l'on est frappé à sa lecture de la quantité d'observations, plus ou moins bien faites il est vrai, que l'on doit au XVIe et surtout au XVIIe siècle. On peut glaner, même chez les anciens, quelques faits intéressants.

(1) B. F. 263739. *Rev. gén. des Mat. col.*, t. I, p. 196.
(2) *Rev. gén. des Mat. col.*, t. I, p. 161 et 220.
(3) J. Plateau, *Bibliographie analytique des principaux phénomènes subjectifs de la vision* (Académie royale de Belgique, 1877, *Supplément* jusqu'en 1882).

(1) D. P. 92360.
(2) B. F. 266912. *Rev. gén. des Mat. col.*, t. I, p. 105.
(3) D. P. 91230.

L'étude bibliographique de Plateau, chef-d'œuvre de patience et d'exactitude, est divisée en six sections :

— La première est relative à la persistance des impressions sur la rétine.

— La deuxième comprend les images qui se montrent après une contemplation prolongée.

— La troisième section se rapporte aux phénomènes qui se manifestent après qu'on a regardé des objets d'un grand éclat.

— La quatrième est consacrée à l'irradiation.

— La cinquième section a pour objet les teintes subjectives qui apparaissent pendant la contemplation même des objets (phénomènes de contraste).

— La sixième concerne les ombres colorées. Elle rentre quelque peu dans la précédente.

Les trois premières sections embrassent tous les principaux effets de succession.

Les trois dernières, les principaux effets de simultanéité.

Il n'est pas une de ces sections qui n'ait été inaugurée avant le XVIIIe siècle; je me bornerai à citer quelques observations qui semblent offrir un intérêt particulier en raison de la précision avec laquelle elles ont été faites.

Ptolémée, au IIe siècle de notre ère, a inventé la toupie peinte en secteurs colorés avec laquelle, en 1762, Musschenbroeck, l'ayant enluminée des sept couleurs principales, obtint « un ton cendré se rapprochant d'un blanc imparfait ».

Ce même instrument servit plus tard à Chevreul dans l'étude des pirouettes complémentaires.

En 1684, se place une observation très importante. Zahn découvrit que la contemplation persistante d'un petit cercle bien placé sur un cercle plus grand peint au minium donne lieu, lorsqu'on porte les yeux sur un papier blanc, à la vision inverse des deux couleurs. Zahn est le précurseur de Buffon.

Kepler observe, en 1604, que les images des couleurs vives demeurent dans les yeux après la contemplation, se mêlent aux couleurs que les yeux reçoivent ensuite et produisent une teinte résultant de leur ensemble.

En 1639, Gassendi rapporte, dans la biographie de Peiresc, que ce savant a constaté l'image qui persiste dans les yeux lorsque, de l'intérieur d'un appartement, on a contemplé une fenêtre; si l'on ferme les yeux, les châssis apparaissent en noir, les carreaux en blanc, tandis qu'en ouvrant les yeux et en les portant sur une surface modérément éclairée, les carreaux se montrent obscurs et les châssis blancs. Peiresc est le précurseur de Jurin.

Léonard de Vinci a fait une étude de la couleur des ombres : il a constaté, entre autres, que les ombres des corps produites sur un mur blanc par la lumière rougeâtre du soleil couchant sont toujours bleues. Mongez (1778-1782) a fait, sur la couleur des ombres, des expériences très étendues, notamment avec des chandelles : prédécesseur de Rumford, mais, doué d'une pénétration moindre et ignorant les travaux de Schaerffer, qui lui auraient donné la clef de ces phénomènes, il n'est arrivé qu'à des conclusions qui font peu d'honneur à sa perspicacité.

Enfin, et pour terminer, je citerai deux observations très importantes faites l'une et l'autre à la fin du siècle dernier. La première est due à Monge: ce savant a constaté que tous les objets colorés rayonnent à l'œil une grande quantité de lumière blanche ; la seconde à Venturi qui, le premier, a observé qu'une couleur quelconque paraît blanche lorsqu'elle possède une intensité suffisante.

La conclusion générale que l'on peut tirer de l'ensemble de cette étude est, en ce qui concerne les phénomènes de contraste, que l'on doit à Buffon l'étude méthodique des couleurs accidentelles et la découverte de la série des impressions produites sur l'œil par les sept couleurs dites fondamentales (l'expérience de Zahn reste isolée et ne porte que sur un cas particulier), au Père Schaerffer la théorie de ces phénomènes et la découverte du fait que les couleurs accidentelles sont complémentaires de celles qui leur ont donné naissance.

NOUVELLES COULEURS

Indigo naturel et indigo artificiel.

Il était intéressant, après les essais exécutés avec l'indigo B. A. S. F. pour la teinture des tissus en pièces, de voir comment il se comporterait dans la teinture des cotons en écheveaux. Nous nous sommes adressés à l'un des plus importants teinturiers de la région rouennaise, et voici les résultats qu'il nous communique :

« J'emploie depuis quelque temps déjà l'indigo B. A. S. F., mais pour faire les essais comparatifs que vous m'avez demandés, je n'ai pas voulu travailler avec mes cuves anciennement montées et j'en ai préparé deux nouvelles de même contenance. Dans l'une, j'ai mis 60 fr. net d'indigo des Indes au cours du jour et dans l'autre j'ai mis 60 fr. d'indigo pur B. A. S. F. ; après addition des ingrédients d'usage, les deux cuves ont été laissées en repos pendant 24 h. Après quoi, on a procédé à la teinture avec le coton débouilli, très exactement de la même façon et pendant le même temps, sans aucune addition de colle. C'est ainsi qu'ont été obtenus les échantillons que je vous envoie (échantillons n°s 41 et 42).

« Contrairement aux résultats que je vous avais montrés lors de votre visite, et qui étaient

en faveur de l'indigo B. A. S. F., l'avantage cette fois reste à l'indigo des Indes. Ceci s'explique très facilement par ce fait que le mois dernier, je travaillais avec des indigos achetés en juin 1897, alors qu'actuellement j'emploie des indigos achetés fin avril après notre entrevue, et qui sont environ de 10 à 15 % moins chers que ceux de l'année dernière. En effet, telle marque, vendue 220 roupies en 1896-1897, n'a atteint que 195 roupies en 1897-1898; telle autre, plus commune, qui valait 190 roupies, n'a pas dépassé 150 roupies. A cette différence, s'ajoute encore celle du change, qui a une importance considérable et qui subit des variations sensibles, non seulement d'une campagne à l'autre, mais encore du jour au lendemain pendant la saison des ventes, du 20 novembre au 10 février.

« Cette diminution a eu lieu malgré la faible récolte d'indigo vendue à Calcutta pendant la dernière campagne (1897-1898), récolte très réduite (110000 factory Maunds contre 158800 l'année dernière) qui aurait dû amener une hausse marquée, si les importateurs européens, impressionnés par l'apparition, sur le marché, du nouveau produit de la Badische, n'avaient limité leurs achats et montré fort peu d'entrain aux enchères publiques, refusant de payer les cours demandés par les planteurs et amenant une baisse de 10 à 15 % sur les estimations et les cours de la campagne précédente. — En baissant de prix, l'indigo naturel s'est défendu (et c'était le meilleur moyen) contre son concurrent l'indigo artificiel.

« En résumé, en ce qui me concerne, je trouve que l'indigo pur B. A. S. F., comparé au cours de l'indigo, récolte 1896-1897, revient à environ 5 % *meilleur marché*, tandis que comparé aux cours de 1897-1898, il revient à 5 % *plus cher*. Il semblerait donc que la Badische a calculé le prix de son produit de façon à serrer d'aussi près que possible le *cours moyen* de l'indigo des Indes, en attendant qu'elle puisse pratiquer un cours plus bas. L'indigo de Calcutta pourra-t-il suivre? C'est ce que l'avenir montrera.

En ce qui concerne les qualités de la teinture, l'indigo pur se comporte à peu près de la même façon que l'indigo naturel, comme par exemple la résistance au chlore, à la lessive, au savonnage. Les échantillons n°s 43 et 44 sont les deux échantillons n°s 41 et 42 maintenus pendant 1/2 h. à l'ébullition dans un bain de savon à 5 gr. par litre. »

D'après nos renseignements particuliers, l'indigo B. A. S. F. aurait également donné des résultats favorables dans les cuves à fermentation pour la teinture de la laine. Toutefois, il importe de faire remarquer que l'on observe quelques petites différences entre les deux produits, sans qu'il soit possible, quant à présent, d'en dire le pourquoi. Ainsi il semble que l'indigo B. A. S. F. réduit soit moins soluble que l'indigo naturel réduit; on constate en effet que le premier se dépose dans le pied de la cuve; et si l'on n'y fait pas attention, on constate que celle-ci s'épuise beaucoup plus vite; mais en remuant ou en ajoutant un peu d'alcali, l'indigo déposé se redissout et la cuve continue à teindre. On évite ce petit inconvénient, en montant la cuve à l'eau chaude, qui facilite la réduction et le maintien en solution de l'indigo artificiel réduit.

Ces différences sont compréhensibles, et on les constate chaque fois que, dans une opération quelconque, on remplace un corps par un autre. Tout en opérant de la même façon, il est nécessaire d'introduire quelques modifications secondaires pour arriver au meilleur résultat.

Il semble donc, ces réserves faites, et elles sont bien peu importantes, que la question soit résolue au point de vue technique. La lutte reste circonscrite sur le terrain économique, et seul le prix le plus bas donnera définitivement la victoire à l'un ou l'autre des concurrents. Il est à peu près certain que la bataille sera chaude et probablement de longue durée. Ainsi se réalisera ce que nous disions l'année dernière (*Rev. des Mat. col.*, I, 1897, p. 218). L. L.

Bruns paramine C et R et brun noir paramine N (*Claus et Rée*).

Ces couleurs teignent directement le coton, sur bain de sulfate de soude (15 à 20 %) et de carbonate de soude (1 à 2 %). La marque C est plus jaune que la marque R échantillon n° 39.

Le *brun paramine C* est une poudre brune légèrement soluble en jaune dans l'alcool, soluble en brun dans l'eau, en violet dans SO^4H^2. L'addition de HCl à la solution aqueuse la fait tirer au rouge faible et la soude au rouge.

Le *brun paramine R* a des propriétés très voisines; ces bruns (teinture à 3 et 4 %) résistent assez bien à la lumière et tout à fait bien par un traitement avec 3 % sulfate de cuivre. Dans ces conditions, une exposition de 3 semaines, du 1er au 21 mai, ne produit aucun effet, tandis que l'action est très nette sur la nuance non traitée au cuivre.

L'échantillon n° 39 a été teint avec 4 % de *brun paramine C* sur coton mercerisé. L. L.

Marron d'oxamine (*Badische*).

Cette couleur fait suite à la série des couleurs oxamines de cette maison, dont quelques-unes sont un peu employées comme couleurs diazotables sur fibre. On teint le coton 1 h., à l'ébullition, sur bain de sulfate de soude (5 à 20 %) et de carbonate de soude (1 à 2 %). La nuance n'a rien de bien intéressant; elle s'en va au lavage et au savon, et sa résistance à la lumière est médiocre. On la rend beaucoup plus solide au lavage et au savon en la passant, après teinture, en bain de diazoparanitraniline; le ton est aussi plus franc, mais la résistance à la lumière est encore diminuée.

L'échantillon n° 40 a été teint avec 3 °/₀ de marron d'oxamine et passé ensuite, après avoir été refroidi, en bain de diazoparanitraniline.

L. L.

180

LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

Par M. O. PIEQUET.

Bleus sur laine (*Suite*).

Nous n'entreprendrons pas de décrire en détail tous les procédés de teinture de la laine en indigo usités au siècle dernier; non pas que les éléments nous fassent défaut — nous aurions de quoi en faire plusieurs volumes, — mais parce qu'ils ne nous semblent pas présenter un intérêt particulier. Nous croyons pourtant que dans ce travail, qui a pour but de remettre en lumière les procédés qui autrefois étaient considérés, à tort ou à raison, dans la pensée de leurs auteurs, comme représentant un notable progrès sur ceux qui étaient du domaine public et de la pratique courante, nous croyons, disons-nous, qu'il serait difficile de passer sous silence le mémoire de Favier sur un procédé pour teindre la laine en suint, soumis à la Société académique des sciences de Paris, le 10 pluviôse an XII, sous cette devise dépouillée d'artifice : *Factum ipsum probat.* Nous n'épargnerons même pas à nos lecteurs la préface qui, à notre humble avis, vaut le procédé lui-même...

« On a regardé jusqu'ici, et on regarde encore, dans l'art de la teinture, comme une opération indispensable, le dégraissage ou désuintement des laines, pour les disposer à s'unir avec les matières colorantes et avec les bases que peuvent leur fournir les mordants. Il n'est cependant point de chimiste ni de teinturier qui ne convienne que cette opération préliminaire n'appauvrisse singulièrement la laine, en la privant des parties onctueuses qui lui donnaient la souplesse et la préservaient contre l'attaque des corps étrangers ; qu'elle lui ôte son aspect brillant, la dispose à la sécheresse, et lui fait perdre une grande partie de sa force, sans parler ici de la diminution très considérable qu'elle éprouve dans son poids.

« Ces effets ne viennent-ils pas de la corrosion qu'éprouvent les filaments de la laine ; d'abord, par l'action de l'alcali volatil de l'urine putréfiée, qu'on y emploie pour dissoudre le suint, en le transformant en savon animal, d'après l'illustre Berthollet : ensuite, par un commencement d'oxydation ou de combustion qu'éprouvent ces mêmes filaments de la part de l'oxygène, qui s'y introduit sans résistance, et reprend la place de l'azote qui formait la base du suint, ce qui ne manque pas d'arriver, surtout lorsqu'on n'a pas eu soin de soumettre la laine à la teinture, immédiatement après qu'elle a été dégraissée? Mais cette attention même, qui n'est pratiquée d'ailleurs que pour les étoffes fines, ne l'en garantirait pas encore rigoureusement, attendu qu'après le départ de l'azote et de tous les autres composants du suint, les pores des filaments de la laine étant ouverts, aucune des substances employées pour la teindre ne sauraient en fermer l'accès à l'oxygène, puisque les matières colorantes, en général, ainsi que la plupart des mordants, sont plus ou moins saturés de ce puissant agent de la nature.

« A la vérité, d'après la savante analyse du célèbre Vauquelin, on pourrait peut-être se passer d'employer l'urine au dégraissement de la laine, puisqu'il a prouvé que le suint n'était autre chose qu'un véritable savon à base de potasse, soluble dans l'eau et dans l'alcool ; et qu'ainsi il suffirait de tremper la laine pendant quelques heures dans de l'eau chaude, la fouler, et puis la bien laver à l'eau courante pour la dégraisser parfaitement.

« Mais cette opération même, quelque innocente qu'elle soit dans ses principes, ne remédie pas encore à tous les inconvénients du dégraissage; et d'après les observations du même auteur, on fait perdre à la laine de 35 à 45 °/₀ de son poids, souvent plus de la moitié.

« Ne serait-il donc pas possible de trouver des combinaisons, au moyen desquelles on pourrait fixer une couleur sur la laine sans lui faire perdre cette corporéité, ce velouté, cet éclat satiné qui la rendent si favorable à la santé, si douce au toucher, si agréable à l'œil, et qui, par conséquent, donnent un si haut prix aux étoffes qui réunissent toutes ces qualités : telles sont celles des vigognes de couleur naturelle ; et, ce qui est non moins important, sans porter atteinte aux principes qui constituent sa force, et, qui sont essentiels à sa conservation, et sans en diminuer la masse, au détriment de l'économie et du commerce ?

« Cette question a singulièrement occupé mon esprit pendant très longtemps ; et c'est à force d'essais, de constance et de sacrifices, que je suis enfin parvenu à résoudre un problème aussi intéressant pour l'art qu'il l'est pour l'économie politique, du moins quant à la couleur bleue et toutes celles qui en dérivent ; mes recherches ont également eu pour objet la simplicité et la facilité de la manipulation, afin de la rendre plus particulièrement utile aux habitants des campagnes et aux petites fabriques. Je suis en effet parvenu à la répandre dans le département des Basses-Pyrénées, pays que j'habitais alors, où ma méthode, depuis, est devenue stationnaire.

« Pressé de jouir en même temps des avan-

tages moraux attachés à cette découverte utile, je l'avais envoyée à Paris pour la faire connaître par des écrits périodiques ; mais des rédacteurs infidèles ou ignorants en avaient tellement altéré le sens qu'elle n'a pu être mise assez généralement en pratique ; et que son utilité, ainsi que son usage, ont été restreints au profit des journalistes.

« Ces motifs m'engagent à la rétablir aujourd'hui dans ses véritables principes ; et j'ai cru ne pouvoir en faire un plus digne usage qu'en en faisant hommage à une académie, dont les lumières secondent si bien les vues bienfaisantes d'un souverain qui compose son bonheur du bonheur du peuple qu'il gouverne.

« Comme savants, vous verrez, messieurs, que la méthode que j'emploie se borne à opérer des combinaisons successives et simultanées, dans lesquelles une grande partie du suint est conservée au profit de la laine et de la couleur ; qu'il suffit de sursaturer de potasse le suint qui, lui-même, en contient déjà beaucoup ; d'identifier celui-ci avec l'indigo, sans en détruire ni modifier aucun des principes constituants de sa couleur, et dont la dose, ainsi que la qualité, déterminent toutes les nuances de cette dernière : et quant à la fixité de celle-ci, elle peut être attribuée à la surabondance du charbon contenu dans l'indigo, où il est intimement uni avec les autres composants de cette substance colorante, et qui, par cette raison, se combinant moins facilement avec l'oxygène, donne à la couleur la propriété de résister à l'air.

« Comme philanthropes, vous saurez apprécier les bénéfices qui résultent de la grande simplicité de l'opération, ainsi que de l'économie des matières, des ustensiles et du temps, qui la rendent, par cette raison, à la portée de la classe d'hommes la plus nombreuse, la plus nécessiteuse, et cependant la plus utile pour la prospérité d'un État.

« Puissiez-vous y trouver aussi l'homme qui ne cherche et qui ne répand que la vérité !

« Des amis des arts, tels que vous, messieurs, accorderont aussi, je me flatte, quelque mérite aux avantages que présente encore ma méthode dans son application aux fabriques des étoffes de laine et aux teinturiers en grand, dont les ateliers pourraient être disposés d'une manière plus simple et plus économique, en vertu de la simplicité qui résulte de l'opération proprement dite. Il leur sera peut-être facile d'étendre ce procédé à d'autres couleurs, ou du moins à toutes celles qui proviennent du mélange de jaune ou de rouge avec le bleu. Telles sont toutes les variétés du vert, ou du pourpre ou violet ; en graduant les proportions de chacune, selon les principes de l'art, pour les teintes qu'on voudra obtenir ; attendu que le pied de bleu, une fois fixé sur la laine à la nuance convenable, et de la manière qui sera décrite, est susceptible d'absorber les autres couleurs qu'on peut lui présenter, sans rien perdre de son adhérence à l'étoffe, et offrir encore de très belles variétés, pourvu toutefois qu'on ait employé les mordants nécessaires et propres à chacune des couleurs qu'on voudra y ajouter : la gaude, par exemple, qui donne le plus beau jaune, ainsi que les plus belles nuances de vert, lorsqu'elle est mêlée avec le bleu, n'aurait, sans cette précaution, aucune solidité.

« Mais l'article sur lequel je crois pouvoir fixer plus particulièrement votre attention, est son importance pour l'économie politique : non seulement sous le rapport de la supériorité que peuvent acquérir les draps fabriqués avec de la laine teinte en suint, comparativement à la même quantité de laine travaillée par les procédés ordinaires ; mais encore quant à l'épargne considérable de cette précieuse denrée, dont il se perd environ une moitié par les procédés ordinaires, tandis que le plus grand déchet que j'aie encore éprouvé par ma manière d'opérer ne monte pas au delà de 15 à 20 %, voilà un bénéfice réel de 25 à 20 %, au moins, de matière première, offert au commerce. Vous saurez, messieurs, en évaluer les conséquences pour un grand État, ou plutôt pour les grands États, tels que l'Empire français, etc. ; et il serait sans doute aussi flatteur qu'honorable pour moi, si, par votre approbation, elles pouvaient mériter la considération du souverain qui, par son règne glorieux, honore aujourd'hui l'humanité.

« *Description du procédé.* — Pour cent livres de laine en suint qu'ont veut teindre en gros bleu, il faut préparer une lessive qui marque cinq degrés au pèse-sel des savonniers. Cette lessive peut être faite, soit avec des cendres, de la manière qu'on la prépare pour le lavage du linge, soit avec trois livres de saline, qu'on fait dissoudre dans de l'eau bouillante ; soit enfin avec de la potasse du commerce ; mais dans ce dernier cas, comme c'est du carbonate de potasse qu'on emploie, il faut le préparer de manière à faire disparaître l'acide carbonique, et mettre la potasse à nu. Pour cet effet : 1° on fait dissoudre 3 livres de potasse du commerce dans une suffisante quantité d'eau chaude ; on prend environ quatre livres de chaux nouvellement cuite, qu'on éteint d'abord par une légère aspersion avec de l'eau, et qu'on achève d'éteindre tout à fait avec la dissolution de potasse : la chaux s'empare dès lors de l'acide carbonique contenu dans la potasse, et celle-ci, soutirée au clair, est propre à l'usage qu'on va décrire ; 2° on réduit en poudre très fine, qu'on passe au tamis de soie, 2 livres d'indigo de Guatimala, ou de celui qu'on nomme *indigo flore* ou *indigo cuivré*, que fournissait assez abondamment Saint-Domingue ; 3° on place sur un bain de cendre ou de sable, soit une chaudière, soit une bassine, soit même une cuve de capacité suffisante pour contenir toute la laine destinée à la teinture, et en état de pouvoir obtenir une température égale et constante. Il est à observer que la laine

doit avoir été parfaitement développée, afin qu'il n'y reste ni nœuds, ni ordure.

« On étend dans la bassine, couche par couche, la laine bien divisée, à l'épaisseur d'un doigt, et le plus également que faire se peut; chacune de ces couches doit être alternativement saupoudrée de la poudre d'indigo, au moyen du tamis de soie, dans une proportion telle, que la dose ci-dessus indiquée suffise pour toutes les couches, et en observant qu'il y en ait une au-dessus de la dernière couche de laine, et une au fond de la bassine.

« Cette première opération étant finie, on verse la liqueur alcaline, au travers d'un panier, pour la répandre comme une pluie, d'une manière bien uniforme; elle ne doit être chaude qu'au point de pouvoir y tenir la main, et on n'en verse que ce qu'il faut pour en recouvrir la dernière couche de laine.

« Dès lors, on presse la laine bien également partout; on l'empoigne, on la serre bien dans les mains; puis on la rabat, on la retourne, toujours en la pressurant, pour la faire pénétrer d'une manière bien uniforme. Cette manipulation finie, on couvre la bassine avec un drap et des planches, et on a soin d'entretenir une température aussi égale que faire se peut; de manière du moins à ce que la liqueur ne puisse jamais entrer en ébullition, ni devenir tout à fait froide; on répète la même opération tous les jours, pendant l'espace d'une semaine, en observant à chaque fois les mêmes précautions, car c'est des soins qu'on met à cette manipulation que dépend l'uniformité et l'intensité de la couleur.

« Deux hommes sont plus que suffisants pour bien faire cette opération, en travaillant deux heures par jour pendant l'espace de neuf jours; ce qui fait dix-huit heures de travail en totalité, qu'on peut évaluer à trois journées d'un seul homme.

« *Observations.* — On observera en premier lieu, qu'il n'est guère facile d'assigner ici une valeur numéraire au prix résultant de ce procédé, attendu que les marchandises du même genre et de même qualité ne sont pas au même taux dans tous les pays et dans tous les temps : toutefois, une première expérience peut démontrer que la couleur de gros bleu obtenue de cette manière n'emporte pas les deux tiers des frais de celle qu'on obtient dans les cuves au pastel, en ne considérant ici que le nombre et la quantité des substances qui y entrent, toutes choses étant d'ailleurs supposées égales; mais dans celle-ci on n'a pas, comme dans la cuve au pastel, le risque à courir, de voir quelquefois son bain tourner en putréfaction, ou d'être sujet à un autre accident bien plus fréquent et non moins grave, qui est celui de devenir roide ou rebuté; ici, on obtient au contraire dans tous les temps une couleur d'une fixité et d'une nuance constantes et uniformes.

« Quant aux frais de manipulation, ils sont, sans aucune comparaison, bien au-dessous de ceux d'une cuve au pastel, sans y comprendre même ceux des accessoires et ceux des travaux préliminaires, qui sont en entier au profit de la méthode présentée.

« On observe, en deuxième lieu, que le bénéfice qu'on fait entrer ici comme un objet de première considération, est celui qu'on obtient de la fixité de la majeure partie du suint dans la laine, où on la fait entrer en combinaison avec l'indigo, et que le dégraissage eût fait disparaître : ce bénéfice peut être évalué de 20 à 25 % environ, sans compter celui de l'épargne de l'huile dont on se sert ordinairement pour carder la laine dégraissée, et dont celle-ci n'a nul besoin; on fera en outre entrer en considération les avantages qui résultent de la supériorité des étoffes fabriquées avec cette laine, sur celles travaillées à la manière ordinaire, et à qualité égale : 1° d'être plus fortes et plus usuelles; 2° avoir plus de corporéité; 3° d'avoir un toucher plus velu et plus moelleux; 4° de se conserver beaucoup plus longtemps, étant moins attaquables par les teignes, et résistant mieux à l'action de l'air, toutes circonstances étant d'ailleurs pareilles.

« On observera en dernier lieu que le résidu du bain peut encore servir pour faire des bleus plus clairs. A cet effet, on doit préparer la laine comme pour la première opération; on la met couche par couche dans la bassine, toujours maintenue au même degré de chaleur, pour la faire aussitôt pénétrer par la liqueur; et on n'en met qu'autant que celle-ci ait baigné la dernière couche de laine avant que d'être pressurée : les manipulations subséquentes sont absolument les mêmes que dans le premier cas.

« *Instruction particulière pour les habitants des campagnes.* — On suppose ici un pauvre habitant de campagne, dont la récolte annuelle en toison ne se monte pas à plus de neuf à dix livres de laine : dans ce cas, il préparera d'abord une forte lessive avec les cendres de son foyer, comme il a coutume de le faire pour laver son linge; avec cette différence, qu'elle doit être du double au moins aussi forte que celle qu'il emploie ordinairement.

« Il achètera deux onces d'indigo Guatimala, qu'il réduira en poudre très fine, et qu'il mettra dans un morceau de linge bien fin.

« Le chaudron où il cuit les herbes, ou tout autre ustensile de son ménage, lui servira de bassine, pourvu qu'il l'ait bien lavé auparavant avec des cendres chaudes. Il commencera par répandre sur le fond du vase une légère couche, mais bien égale, de la poudre d'indigo nouée dans son petit linge, en tapant dans une main avec celle dans laquelle il tient le paquet; il étendra ensuite par-dessus une première couche de laine d'un doigt d'épaisseur, bien dépelotée, afin qu'il ne s'y rencontre ni nœuds ni ordures; il saupoudrera cette couche de laine avec la même poudre d'indigo, et il continuera d'é-

tendre des couches de laine, alternativement avec des couches d'indigo, jusqu'à ce qu'il ait employé six livres de laine, ainsi que tout son indigo, mais en observant qu'il lui reste encore de ce dernier dans le linge, pour en répandre par-dessus la dernière couche de laine.

« Cela fait, il versera par-dessus la laine, en forme de pluie, à travers un petit panier de paille ou d'osier, sa lessive, qui ne devra être chaude qu'au point d'y tenir la main, et il n'en mettra qu'autant que la dernière couche de laine en soit recouverte. Avec ses deux mains, il pressera la laine contre le fond, pour la laisser s'imbiber bien également partout ; il la retournera sur elle-même, la pressera encore, la pincera sur tous les points avec ses doigts, et la serrera fortement en l'empoignant dans ses mains.

« Quand il aura manipulé ainsi pendant une heure, il pourra suspendre son opération pour le moment ; il couvrira alors son chaudron avec une pièce de drap quelconque, ou avec une planche de bois ; il le posera sur des cendres chaudes, où il tâchera de maintenir un peu de braise, afin d'avoir sa lessive toujours chaude, mais en évitant de la faire bouillir ou de la laisser tout à fait refroidir.

« Il répétera la même opération une, deux ou même trois fois par jour, selon le temps qu'il pourra y mettre, pendant l'espace d'une semaine : après quoi, il n'aura qu'à retirer sa laine de la lessive, la laver dans l'eau fraîche, et la mettre en dehors sur une claie d'osier, si le temps est beau ; on la suspendra de la même manière, au-dessus de son plancher, si le temps est mauvais, et s'il opère pendant l'hiver ; lorsqu'elle est sèche, il peut la mettre de suite en œuvre, la carder, la filer et la tisser à son gré.

« Quant au restant de sa laine, il pourra la teindre en bleu clair, dans le ré-idu de la première lessive, sans rien ajouter de plus, en observant seulement de réduire la laine en couches minces comme les premières, et de les tremper successivement pour les laisser bien imbiber de lessive ; il continuera de manipuler ensuite comme dans l'opération précédente. »

L'histoire ne nous dit pas ce qu'il advint de ce procédé mis généreusement par l'auteur dans le domaine public ; peut-être l'Académie des sciences garda-t-elle ces précieux renseignements pour son usage personnel, comme Favier paraît l'insinuer en ce qui concerne les journalistes auxquels il avait d'abord communiqué le résultat de ses recherches ; nous ne l'avons trouvé que dans l'ouvrage de cet auteur : *Nouvelles recherches sur le perfectionnement de l'art de la teinture*, Paris, 1806. Cet ouvrage contient un assez grand nombre de procédés dont Favier s'attribue la paternité ; nous aurons probablement lieu d'y revenir plus tard ; on y trouve même des recettes n'ayant pas le moindre rapport avec la teinture, comme par exemple un « MOYEN *pour faire ou préparer du papier ressemblant à la peau du chien de mer, et qui le remplace dans les ouvrages où les menuisiers et autres l'emploient pour polir.* On ne voit pas trop ce que ce procédé (d'après lequel Favier serait l'inventeur du papier de verre) vient faire entre un procédé de fabrication de l'alun et un autre pour fabriquer le sulfate de fer « avec économie ». Il est vrai que nous avons bien vu, dans un ouvrage contemporain consacré à la teinture et à l'impression, la description d'un « remède infaillible contre le phylloxéra ».

Nous avons donné, dans un article précédent, une courte indication sur la cuve à l'urine ; il n'y a pas à y revenir, le procédé en grand différant fort peu du procédé en petit.

La *cuve d'Inde à la potasse* s'emploie encore dans quelques établissements. On monte avec du son, de la garance, de l'indigo et de la potasse. On chauffe pendant quelque temps à 90° le mélange ci-dessus, moins l'indigo, que l'on ajoute ensuite. On maintient la température entre 30 et 40° et on pallie soir et matin pendant deux jours. Les proportions à employer sont les suivantes :

8 k. indigo,
12 k. potasse,
3 k. 500 son de froment,
3 k. 500 garance.

Cette cuve est sursaturée de suint au bout d'un mois et doit, au bout de ce temps, être remontée à neuf.

La *cuve à la soude* ou *cuve allemande* a sur la précédente le double avantage d'être plus économique et de fonctionner pendant deux ans sans être renouvelée. Elle se monte avec :

2500 lit. eau,
20 seaux son de froment,
11 k. cristaux de soude,
5 k. 500 indigo,
2 k. 500 chaux vive.

Elle entre en fermentation au bout de 12 heures à la température de 40°. On y ajoute de temps à autre de l'indigo, des cristaux de soude et de la chaux dans les proportions indiquées, ainsi que 3 à 4 k. de mélasse. La cuve peut travailler au bout du troisième jour.

Les cuves à fermentation sont sujettes à des *maladies*. Nous ne décrirons pas tous les remèdes bizarres proposés autrefois pour les guérir. Les maladies les plus fréquentes sont dues soit à l'excès, soit au manque de chaux. L'excès de chaux arrête la fermentation ; on y remédie par l'addition de sulfate ferreux. Lorsque la chaux est en quantité insuffisante, la fermentation devient trop active et tourne à la putréfaction. Le liquide prend une teinte rouge, et décolore rapidement un tissu teint en indigo. Il faut chauffer le tout à 90° et ajouter de la chaux. Si le mal n'est pas enrayé par ce moyen, la cuve est perdue et bonne à jeter.

Les manipulations trop fréquentes de la cuve

occasionnent un autre genre de maladie ; il se dégage du bain une odeur ammoniacale ; on laisse reposer la cuve et on y ajoute un peu de chaux.

Les cuves d'Inde éprouvent quelquefois, pendant les temps orageux, des mouvements subits et violents de fermentation ; les teinturiers prétendent y remédier en jetant dans la cuve un morceau de fer.

On a proposé de remplacer les matières fermentescibles des cuves d'Inde par de la pectine obtenue en faisant bouillir sous pression des raves ordinaires. D'après Leuchs, 1 kil. d'extrait de raves suffit pour provoquer la dissolution de 4 kil. d'indigo.

Dans la plupart des teintureries de laine, on emploie maintenant la *cuve à l'hydrosulfite*, beaucoup plus commode que celles que nous venons de décrire, et surtout beaucoup plus facile à conduire. Le procédé, breveté en 1872 par MM. Schützenberger et F. de Lalande, est aujourd'hui dans le domaine public ; il a été notablement simplifié depuis, et la teinture en indigo sur laine est devenue aussi pratique que la teinture en couleurs directes, puisqu'elle n'exige aucun matériel spécial et se fait dans des barques ordinaires, avec un bain que l'on peut épuiser à chaque teinture. Nous ne reviendrons pas sur la description détaillée que nous en avons donnée dans notre ouvrage de teinture (1).

La *cuve aux microbes* ou *cuve théorique* de M. Benoist trouvera sa place dans la teinture du coton, bien que, d'après l'auteur, elle s'applique aussi à la laine et à la soie.

On n'éprouvait pas le besoin, autrefois, de faire des bleus sur laine avec d'autres matières colorantes que l'indigo.

Le bleu et le vert de Saxe, obtenus tous deux avec le sulfate d'indigo, additionné de curcuma pour le vert, étaient les seules couleurs dans lesquelles on se passait de bleu de cuve ; toutes les teintures qui renfermaient du bleu étaient piétées à la cuve, au grand avantage de leur solidité. Ce n'est qu'au commencement du siècle présent que l'on fit des bleus au prussiate, par simple ébullition du prussiate jaune avec un acide ou un sel acide. Depuis, nos lecteurs savent combien de procédés ont été mis en usage pour la teinture de la laine en bleu. Les dérivés de l'aniline, et en particulier les bleus alcalins, ont d'abord donné au teinturier des couleurs d'une vivacité bien supérieure aux bleus d'indigo ; on ne peut malheureusement les comparer à ces derniers comme solidité. Chaque jour voit éclore des produits nouveaux ; quelques-uns sont, sous un rapport ou sous un autre, meilleurs que ceux qu'ils sont destinés à remplacer, soit comme résistance au frottement, au foulon, à l'air, soit comme facilité d'emploi. Il ne saurait entrer dans notre pensée d'énumérer ici tous les produits employés actuellement dans la teinture de la laine en bleu : les catalogues et prix courants des fabricants de couleurs rempliraient, sans profit pour le lecteur, plusieurs pages de la présente *Revue*. Les matières colorantes offertes au teinturier présentent par elles-mêmes toutes les gammes de nuances, du bleu verdâtre au bleu violet ; les diverses marques, pures ou mélangées entre elles, peuvent satisfaire le coloriste le plus exigeant.

Beaucoup de mélanges sont préparés par le fabricant de couleurs pour reproduire exactement telle ou telle matière colorante naturelle, par exemple le carmin d'indigo, obtenu avec un mélange de vert et de violet sulfoconjugués. Nous pensons que le teinturier doit chercher autant que possible à préparer lui-même les mélanges, et à en employer les éléments séparés pour monter ses bains : il pourra y trouver à la fois une économie sérieuse et une plus grande régularité dans son travail.

Bien que les couleurs artificielles — et les bleus ne font pas exception — soient en général notablement moins solides que l'indigo et les couleurs naturelles fixées par mordançage, il en est un certain nombre qui peuvent parfaitement supporter la comparaison. Les bleus d'alizarine, nuancés au moyen des couleurs de la même famille, sont à juste titre considérés comme grand teint, et leur emploi tend à se généraliser dans beaucoup de genres où l'indigo semblait devoir toujours régner en maître. (*A suivre.*)

172

LA FÉCULE

Par M. André DUBOSC.

De toutes les industries agricoles, l'une de celles qui peuvent le plus intéresser le tissage, l'apprêt et l'indiennerie, est sans contredit la féculerie qui extrait de la pomme de terre, sous une forme commode et pratique, la matière amylacée qui sert à former la colle du tisseur, l'apprêt de l'apprêteur et l'épaississant de l'indienneur. Cette fabrication, qui, en raison même de l'isolement des usines en pleine campagne, au milieu des cultures, est restée relativement peu connue, présente, tant au point de vue chimique qu'au point de vue mécanique, un très grand intérêt. Si ses progrès n'ont point été, dans notre pays, plus rapides et plus vifs, si, dans certaines régions, elle en est encore restée aux pratiques un peu empiriques du commencement du siècle, cela tient au peu d'importance que, bien à tort, les savants et les techni-

(1) O. Piequet, *la Chimie des Teinturiers*, 2e éd., p. 244.

ciens ont semblé pendant longtemps attacher à cette intéressante branche de l'industrie nationale. Depuis dix ans, divers motifs, et, parmi eux, le dominant a été la modification des tarifs douaniers, qui ont rendu impossible en France l'entrée des fécules étrangères, divers motifs ont attiré l'attention des chercheurs sur cette industrie délaissée, et d'heureuses et multiples transformations se sont effectuées dans ces derniers temps.

C'est donc la fabrication actuelle de la fécule, avec tous ses perfectionnements, que nous nous proposons d'exposer ici, en joignant à cette analyse tout ce qui peut être relatif à son emploi logique et rationnel dans le tissage, l'apprêt et l'indiennerie. Nous nous proposons donc d'étudier successivement la matière première de la fécule — la pomme de terre, — sa culture, sa constitution, puis d'examiner, l'un après l'autre, les divers procédés employés pour extraire la matière amylacée du précieux tubercule vulgarisé par Parmentier, pour la purifier, la blanchir, la désodoriser, la sécher. — Nous indiquerons également les moyens habituels utilisés pour en examiner la pureté et en estimer la valeur au point de vue commercial et pratique; nous dirons quelles sont les fraudes ordinaires auxquelles on se livre sur la fécule, et enfin nous résumerons les différents modes d'emploi de cette précieuse matière.

LA MATIÈRE PREMIÈRE

Dans son beau travail : *Recherches sur la culture de la pomme de terre industrielle et fourragère* (1), M. Aimé Girard, qu'il nous arrivera souvent de citer au cours de ce travail, constate que la culture du tubercule, au point de vue de l'importance de son développement en surface, occupe le quatrième rang dans le domaine agricole de la France, la culture des céréales, des betteraves et de la vigne passant seule avant elle. D'après les statistiques dernières, cette culture s'étend sur 1 451 791 hectares, soit le vingtième de notre territoire labourable, et elle produit 106 998 419 quintaux, dont la plus grande partie va à l'alimentation. Chaque Français récolte donc environ 300 k. de pommes de terre par an.

Dans les cultures industrielles, elle occupe le second rang, ainsi que le montre le tableau suivant :

Betteraves à sucre.....	45.785	hectares.
Pomme de terre industrielle.	20.892	—
Graines oleagineuses.....	4.629	—
Chanvre	6.645	—

Si, au point de vue du développement superficiel, cette culture possède une grande puissance, au point de vue du rendement, le résultat n'est malheureusement pas le même.

(1) *Recherches sur la culture de la pomme de terre industrielle et fourragère*. Gauthier-Villars, éd., 1891, p. 1, 2 et suiv.

Nos récoltes françaises ne se chiffrent guère que par 7 355 k. à l'hectare; néanmoins, le prix moyen des 100 k. étant environ de 3 fr. 50, la pomme de terre rapporte donc en moyenne, d'après M. A. Girard, à l'agriculture française le joli denier de 350 millions de francs.

Quelques départements ont le privilège de fortes récoltes : dans les Vosges, où la féculerie a un rôle si important, le rendement à l'hectare est d'environ 15 000 k. ; dans la Seine, où la culture maraîchère intervient pour une forte part, il est de 14 800 k. ; dans l'Ardèche, il atteint 13 600 k. ; dans les Hautes-Alpes, les Ardennes, le Doubs, le Lot-et-Garonne, l'Oise, la Seine-et-Oise, la Meurthe-et-Moselle, il varie entre 10 et 11 000 k. pour descendre à 2 000 k. dans les Alpes-Maritimes.

Si nous examinons les rendements en pays étrangers, nous voyons qu'en Angleterre ils s'élèvent en moyenne à 15 000 k. à l'hectare, à 13 000 k. en Belgique, et qu'ils arrivent jusqu'à 32 000 k. en Allemagne, contenant de 17 à 18 % de matière amylacée anhydre, tandis que, chez nous, le tubercule arrive rarement à 16 % et se maintient à la moyenne de 13 à 14 %.

C'est en Allemagne qu'il convient surtout d'examiner cette culture : d'une part à cause des services qu'elle a rendus en transformant les terrains pauvres du pays en terrains productifs; d'une autre part à cause du rôle considérable qu'y joue la pomme de terre comme matière première de la fabrication de la fécule et de l'alcool.

C'est sur 3 millions d'hectares environ, c'est-à-dire sur une superficie double de celle qu'elle occupe en France, que la culture de la pomme de terre se développe en Allemagne.

Des différences aussi considérables ne semblent justifiées par aucune cause nécessaire; le sol et le climat de la France se prêtent aussi bien que ceux de l'Allemagne à la culture de la pomme de terre. *A priori*, cette culture semble devoir donner dans l'un et l'autre pays des résultats aussi satisfaisants, et s'il n'en est pas ainsi, il est permis d'admettre comme une chose très probable, sinon démontrée à l'avance, que notre agriculture se trouve, au point de vue de la production du précieux tubercule, dans un état d'infériorité par suite exclusivement de l'insuffisance des procédés qu'elle emploie.

Ceci a une grosse importance au point de vue industriel, car si nos cultivateurs produisaient le tubercule à un prix de revient moins élevé et à une plus grande richesse en matière amylacée, nous verrions la fécule, le produit qui intéresse par excellence les industries dont nous nous occupons, valoir 22 à 25 francs comme en Allemagne, au lieu de nous coûter de 32 à 35 francs.

Cette culture de la pomme de terre industrielle, si vivement recommandée en France par des savants comme Aimé Girard, comme Auguste Houzeau, n'a pas progressé autant qu'on

aurait pu l'espérer après les efforts considérables faits dans les stations agronomiques et dans les écoles d'agriculture. Voilà dix ans qu'Aimé Girard mène la campagne, qu'il entasse expériences sur expériences, écrits sur écrits, et nous n'avons augmenté nos surfaces cultivées que d'environ 200000 hectares, en faisant péniblement grandir leur rendement en fécule de quelques unités.

On a donc bien tenté quelque chose pour mettre en pratique les sages idées d'Aimé Girard, mais ces expériences sont toutes récentes, peu complètes, et la méfiance qu'inspire le savant au paysan, le peu d'union qui existe entre l'industriel consommateur et le cultivateur producteur ont empêché d'en retirer tout le fruit qu'on en pouvait espérer. En outre, au lieu de réunir les ressources et les indications, les études jusqu'ici poursuivies chez nous ne sont dues exclusivement qu'à l'initiative privée, dont le budget et les moyens d'action sont forcément plus limités que ceux dont peut disposer un puissant syndicat.

Cette question culturale, qui semble trop peu préoccuper le monde agricole en France, a été l'objet d'études beaucoup plus complètes en Allemagne. Depuis longtemps déjà, de puissantes associations, entre autres le *Syndicat des distillateurs et féculiers allemands*, s'y livrent à d'actives recherches, à des essais comparatifs qui sont poursuivis chaque année sous la haute direction de savants agronomes.

L'Allemagne a donc ouvert la voie, et il faut reconnaître que la plupart des variétés industrielles de pommes de terre qui ont fait leurs preuves et donné d'heureux résultats dans les cultures françaises sont, sauf l'*Institut de Beauvais*, d'origine allemande.

Ce grand pays était pauvre il y a trente ans, c'est son industrie et sa culture industrielle qui ont fait sa fortune. La féculerie peut y compter pour sa bonne part, car, aujourd'hui, c'est à Hambourg que les tisseurs, les apprêteurs et les indienneurs d'Angleterre, d'Italie, d'Autriche et d'Espagne, viennent s'approvisionner de fécules à des prix que nous ne pouvons concurrencer en France.

De ce port partent en moyenne 150000 sacs dans les mauvaises années, le double et le triple dans les bonnes années, sans compter environ 100 000 sacs de dextrine, dérivé direct de la fécule.

Voici, d'ailleurs, d'après les renseignements du ministère du commerce allemand, ce que peut être dans une bonne année le mouvement d'exportation de fécule pour l'empire germanique; nous joignons à ce relevé l'indication des pays importateurs.

Année 1895 :

Angleterre	250.000	sacs de 100 kilos.
Espagne	90.000	—
Italie	49.000	—
Danemark	32.000	—
Amérique	9.000	—
Norvège	7.000	—
Suisse	11.000	—
Hollande	4.000	—
Belgique	20.000	—
France	7.080	—
Total	469.000	—

qui, à la valeur de 200 à 225 francs la tonne, représentent plus de *cent millions*.

D'après ces quelques chiffres, on peut juger de l'intérêt que présente une industrie semblable, et on peut évaluer combien grand a été notre tort en France de ne point l'étudier avec tout le soin dont elle est digne.

*
* *

L'art d'extraire les matières amylacées des produits naturels qui les contiennent remonte à la plus haute antiquité; Dioscoride en fait mention, et Pline en attribue la découverte aux habitants de l'île de Chios. Au moyen âge, les Hollandais s'étaient acquis une grande réputation dans cette industrie, annexe chez eux de celle de l'apprêt où ils étaient passés maîtres; mais la matière amylacée n'était retirée exclusivement que du blé. Ce n'est que beaucoup plus tard que l'on songea à utiliser la pomme de terre, et l'industrie de la fécule dans notre pays ne date guère que du commencement du siècle : la première fabrication remonte à 1810 (1).

C'est M. Bloch, de Duttlenheim (Alsace), dont les petits-fils exploitent encore la magnifique usine de Tombelaine, aux environs de Nancy, qui songea le premier à extraire de la pomme de terre la matière amylacée, à substituer ce produit à la farine alors employée pour faire le *parou* des tisserands et encoller les chaînes, enfin à le transformer en glucose. Pendant une quinzaine d'années, Bloch fut le seul à fabriquer de la fécule en France. Ce n'est qu'en 1833 qu'une petite féculerie fut construite dans les Vosges, à Fresse (canton du Thillot), par Jean Steiger : l'entreprise réussit, et Steiger monta en 1836 une deuxième féculerie à Saulx, puis une troisième à Jarmenil.

Une féculerie ne se composait alors que d'une râpe grossière, d'une pompe en bois, d'un certain nombre de tonneaux défoncés et de tamis portatifs : une chambre, dans laquelle on disposait des châssis sur une charpente de liteaux, servait de séchoir. Une dépense de 2000 fr. suffisait pour tout ce matériel, qui produisait environ 500 k. de fécule par jour : on peut encore voir, sur certains points des Vosges, maintes petites féculeries ayant conservé ce caractère primitif.

(1) *Rapport sur la fécule à l'Exposition de 1867*. Guillgot, Épinal, p. 7 et 8.

A partir de 1838, cette industrie se propagea rapidement dans l'Est : vers 1840, Jean Marchal, de Hozel, entreprit la culture industrielle de la pomme de terre et fit construire trois usines à Hozel, à Urimesnil et à Udzemain.

Le mouvement était donné, et depuis cette époque, en cette partie de la France, le nombre des féculeries n'a cessé de croître ; en 1858, on en comptait 250, et il y en a aujourd'hui plus de 300 d'importances très différentes : elles peuvent produire annuellement de 250 000 à 300 000 sacs de fécule, soit 3 millions de quintaux. La région de Paris et l'Oise en produisent environ 250 000 sacs, la Saône et l'Auvergne autant, la production totale est donc d'environ 1 000 000 de sacs, tant en sec qu'en vert.

Centralisée d'abord dans les Vosges, la féculerie s'est répandue peu à peu dans l'Oise, dans l'Ile-de-France, puis dans la vallée de la Saône, dans celle de la Loire, en Auvergne, et enfin dans le Nord, aux environs de Dunkerque et de Cambrai, où les dernières usines montées ont été installées.

Pendant les premières années de sa fabrication industrielle, la fécule n'était guère employée qu'en pharmacie : ce n'est qu'en 1828, à la manufacture de Wesserling (Alsace), qu'on substitua la fécule à la farine de blé employée jusque-là au parage des chaînes de coton et à l'apprêt des tissus blancs et imprimés. La fécule valait alors de 25 à 26 francs les 100 k. et la fleur de farine de froment de 35 à 36 francs. 5 k. de fécule remplaçaient 20 k. de farine ; leur substitution amena donc une dépense de 1 fr. 25 au lieu d'un débours de 6 fr. 80, soit une économie de 5 fr. 55. Le fait connu, tous les tisseurs renoncèrent à la farine, et recoururent à la fécule pour préparer leur apprêt.

Si on faisait aujourd'hui le dénombrement des nombreux et importants établissements qui consomment la fécule, on serait frappé du bienfait qu'a procuré à l'alimentation publique la substitution de ce produit à la farine dans l'industrie surtout, si l'on songe que, seule à cette époque, la manufacture de Wesserling employait annuellement plus de 800 000 k. de fleur de farine. Quelle serait la consommation de la fleur de farine aujourd'hui, si l'usage s'en était conservé, et quelle hausse fâcheuse du pain en serait la résultante !

En ce moment, la consommation globale de la France en fécule, en y comprenant la glucoserie, le tissage, l'apprêt, l'indiennerie, la fabrication du caramel, des dextrines, des colles végétales, les usages domestiques, etc., etc., peut s'évaluer de 1 000 000 à 800 000 sacs, tant en fécule sèche qu'en fécule verte. Nous suffisons donc à notre consommation ; mais, par contre, notre exportation est très faible : elle atteint à peine quelques milliers de sacs expédiés dans l'Italie du Nord, en Suisse ou sur Barcelone ; ce faible mouvement d'affaires est dû à l'élévation de nos prix, qui sont généralement de 7 ou 8 francs plus hauts par 100 k. que les cotes allemandes, et qui ne nous permettent pas de lutter à conditions égales avec les produits expédiés par les négociants d'Hambourg ou d'Anvers.

∴

Ce court exposé historique et économique de l'industrie féculière terminé, entrons dans le vif de la question et examinons-en, tout d'abord, la matière première, la pomme de terre.

Cet excellent tubercule, dont Sir Walter Raleight, le chevalier Mustel, de Rouen, et Parmentier ont été les importateurs et les vulgarisateurs, est si connu que ce semble être de la superfétation qu'en refaire ici l'étude. Cependant, si, chaque jour, nous apprécions au point de vue culinaire les plats exquis et innombrables que la cuisine savante sait en tirer, beaucoup d'entre nous ignorent comment en ses cellules vient s'emmagasiner la précieuse et nourrissante fécule, où celle-ci se forme, et par quel mécanisme ingénieux elle prend naissance.

Cette étude, délicate entre toutes, a été l'objet de longs travaux de savants français : les premiers ils ont observé que, sous l'influence de la lumière solaire, l'acide carbonique de l'air, en présence de la vapeur d'eau, était transformé par les parties vertes de la plante, par le chlorophylle du feuillage, en amidon. Sans la présence de la lumière, cette transformation ne se produit pas ; bien plus, l'amidon, qui se trouve alors dans la feuille, disparaît et se change en *inuline*. On voit donc le rôle énorme que joue le soleil dans la production de la fécule.

Payen [1], Trécul, puis Naegli, Fritsche, ont cherché à expliquer très complètement ce mécanisme de formation de la fécule dans la feuille. Le grain de fécule, d'abord infiniment petit, y grossit, par endosmose et intussusception, comme le cristal d'un sel au milieu d'une solution saturée, empruntant au chlorophylle, qui lui-même les a tirés de l'air, ses éléments constitutifs, le charbon, l'hydrogène et l'oxygène. Aussitôt formée dans la feuille, la fécule lui est enlevée : sous l'influence d'un ferment spécial, elle est transformée en un corps soluble qui chemine à travers la tige pour gagner le tubercule. Là, en présence de cellules nouvelles de protoplasma, une sorte de régénération se produit, laquelle rend à la fécule sa forme première, celle d'un grain formé de plusieurs couches d'inégale densité. Ainsi donc, la feuille, par l'intermédiaire du chlorophylle, a formé de la fécule aux dépens de l'air, sous l'influence de la lumière, et cette formation a constitué l'un de ses phénomènes vitaux ; puis, sous l'influence d'actions spéciales, la fécule formée a été envoyée en réserve dans le tubercule, où, lors de la germination, à son tour elle servira à nourrir les jeunes pousses.

1 *Chimie industrielle*, art. FÉCULE, 1833.

Cette destination, réglée d'avance par la nature, explique que, dans la pomme de terre germée, la richesse en fécule soit moindre que dans le tubercule sain, car l'alimentation de la pousse s'y fait à même la fécule en réserve.

La fécule ne séjourne jamais longtemps dans les organismes qui la produisent. Elle se fluidifie peu de temps après sa formation et concourt, en passant par d'autres formes, à l'alimentation momentanée et au développement immédiat de la plante. Si elle est produite en excès tel que la plante ne puisse se l'assimiler — ceci est le cas de la pomme de terre, — elle va se déposer à l'état insoluble, à la suite des modifications que nous exposions plus haut, dans les organes spéciaux, comme réserve de végétation. C'est ainsi que l'on rencontre la fécule en automne et en hiver dans les rayons médullaires du bois. Elle fournit aux bourgeons leur première alimentation lors du réveil de la végétation. On la trouve de la même façon dans les grains, racines, rhizomes, bulbes, tubercules, où elle pourvoit à l'alimentation des germes qui s'y développent pendant la période où ces grains, dépourvus d'organes verts et plongeant dans l'atmosphère, ne peuvent y trouver les éléments hydrocarbonés dont ils se nourrissent.

Si, pendant le jour, la plante transforme ces éléments en fécule, pendant la nuit, ainsi que le constate Sachs, toute la matière amylacée contenue dans la feuille disparaît. Vidée pendant la nuit, au retour du soleil elle élabore de nouveaux grains de fécule : essayée à l'iode au point du jour, la feuille ne donne aucune réaction ; à midi, elle donne au contraire avec ce réactif une coloration noire violette décelant l'amidon, et le soir une coloration noire métallique indiquant une grande richesse en matière amylacée. En général, on estime, d'après les expériences de Sachs et de Muller Thurgan, qu'un mètre carré de feuilles, exposées au soleil, donne environ en douze heures *vingt-quatre grammes* de fécule anhydre, auxquels il faut ajouter à peu près 1 gramme représentant la perte par respiration (1). De ce qui précède, on doit conclure que si un plant de pommes de terre n'a qu'un maigre feuillage, si le soleil lui fait défaut, les tubercules doivent à coup sûr ne donner qu'un faible rendement en fécule. Il s'ensuit aussi qu'il ne faut pas planter les tubercules en rangs trop serrés, de façon à laisser prendre au feuillage toute l'expansion possible, et qu'il ne faut jamais, à aucun moment de la végétation, couper la sommité des tiges. Plus il y aura de jours ensoleillés, plus les plantes auront un feuillage opulent, et plus riche sera la récolte, car l'examen scientifique démontre, comme nous venons de l'exposer, que la teneur en fécule est fonction de ces deux facteurs : 1° la surface de feuillage de la plante, lieu de la transformation, usine, en quelque sorte, où les éléments hydrocarbonés de l'air se transforment en matière amylacée ; 2° l'action solaire. Ces principes posés, on a donc été conduit logiquement, pour avoir un tubercule riche, utilisable avantageusement en féculerie, à faire une sélection entre les différentes espèces de pommes de terre et rechercher comme types industriels ceux qui étaient doués du feuillage le plus puissant. Les premiers travaux dans cet ordre d'idées ont été faits, vers 1786, par un agronome anglais, Andersen, puis ces essais furent repris par Bergier (1797), par Schwarz, par Payen et Chevalier (1824), par Magne, par Huet, par Villeroy et par M. de Bouchard ; l'historique en a d'ailleurs été fait avec beaucoup de précision par M. Saint-André (1) : Dreisch, Deustchler et Fesca, Wolny et Pott, Janowsky, Vossler, Hellriegel, Bretschneider et Lichtenstœdt, Rimpau (2) ont continué ces études ; mais les plus importantes de ces recherches ont été exécutées vers 1876, en Allemagne, à Altenbourg, sous la direction du Dr Œmichen (3) : de ces travaux, on a isolé les chiffres suivants :

3	sortes donnent de	9.5	à 9.9	% de fécule.
4	—	10	à 10.9	—
42	—	11	à 11.9	—
48	—	12	à 12.9	—
98	—	13	à 13.9	—
227	—	14	à 14.9	—
360	—	15	à 15.9	—
362	—	16	à 19.9	—
357	—	17	à 17.9	—
385	—	18	à 18.9	—
236	—	19	à 19.9	—
187	—	20	à 20.9	—
145	—	21	à 21.9	—
82	—	22	à 22.9	—
49	—	23	à 23.9	—
19	—	24	à 24.9	—
0	—	25	à 25.9	—
1	—	28	à 28.5	—

De cette patiente étude, continuée par celles de Wolny, de Kreusler, de Havenstein, de Werner (4), de Haerker (5), de Nöble, de König, de Liebscher, il résulte que la culture de certaines sortes, comme la *Richter Imperator*, la *Magnum*, devait donner toute satisfaction aux desiderata des féculiers, et le bien fondé de cette opinion fut justifié par l'extension énorme que prit, à partir de ce moment, la culture industrielle de la pomme de terre et la fabrication de la fécule en Allemagne.

Les rendements moyens sont en effet actuellement de 4 à 4500 kilos en fécule marchande par hectare cultivé : comment s'étonner maintenant de l'état florissant d'une telle industrie.

Pour arriver à un tel résultat en France, dit avec une très grande sagesse M. Baudry (6), il faudrait procéder pour la pomme de terre indus-

(1) *Annales agronomiques*, 1885. Apparition et disparition de l'amidon dans les feuilles.

(1) *Annales agronomiques*, 1878, p. 19.

(2) *Biedermann's Centralblatt für Agricultur Chemie.*

(3) *Die Kartoffen und ihre Cultur*, Berlin, 1876, Heft I, V, VI, X, XII, 1873.

(4) *Kartoffel Blau.* Berlin.

(5) *Die Zweckmassigste für Kartoffeln.* Berlin.

(6) *Annales de la science agronomique*, 1888.

trielle comme on a procédé pour la betterave à sucre, c'est-à-dire ne rechercher que des variétés de races pures, riches en fécule et donnant des rendements élevés en poids; ensuite, maintenir la fixité des caractères ainsi obtenus et les perfectionner au moyen d'une sélection rigoureuse. C'est à ce travail que se sont attachés MM. A. Girard et Baudry, secondés par M. Boursier, de Compiègne, M. Marie, de Beauvais et M. Paul Genay, de Lunéville, et la *Richter Imperator*, qui, déjà en Allemagne, était fort prisée, semble être de toutes les variétés celle qui leur a donné les meilleurs rendements. De leurs essais, il résulte encore qu'il faut choisir comme tubercule de plant un tubercule riche en fécule, car seul il pourra donner une plante à vigoureux feuillage et par suite susceptible, ayant un grand champ d'action, de fournir à son tour des tubercules riches en matière amylacée : les différences de rendement, quand on néglige cette précaution primordiale, vont jusqu'à 50 %.

Reste encore l'influence solaire, sans laquelle l'assimilation des éléments hydrocarbonés par le chlorophylle ne peut se produire, et il est difficile, lorsqu'elle manque, d'y trouver un substitut. Cependant, il résulte d'expériences fort curieuses faites depuis peu que, sous l'influence des rayons de la lumière électrique, la feuille de pomme de terre fonctionne sensiblement de la même façon que sous l'action des rayons solaires et qu'elle élabore de la fécule. Lorsque les perfectionnements industriels auront mis à bas prix l'unité lumineuse électrique, il paraît certain que, grâce à son emploi, on pourra obtenir, en dépit des contretemps climatériques, des récoltes de pomme de terre à richesse en fécule sensiblement constante.

Voici d'ailleurs quels ont été, dans une année moyenne, les rendements des diverses sortes de plants préconisés aujourd'hui.

Année 1893 :

Variétés	Produit à l'hectare.	% en fécule.
—	—	—
Canada	30.400 kilos.	17.70
Institut de Beauvais	34.240 —	15.50
Satisfaction	25.920 —	15
Meilleure de Bellevue	31.080 —	20.70
Chardon	30.400 —	11.60
Magnum bonum	39.000 —	16
Dakota red	35.840 —	14.90
Richter Imperator	35.200 —	19.40
Chancelier de l'Empire	31.360 —	23.70
Redskinned	37.120 —	18.60
Géant bleu	36.480 —	18.20
Junon	34.880 —	18.40
Professor Kuhn	34.880 —	20.70
Hercule	32.640 —	19.00

*
* *

Nous avons étudié la formation de la fécule dans la feuille, son cheminement à travers la tige, la voici maintenant dans le tubercule : la matière amylacée y sera-t-elle le seul corps que la nature y constitue ? Évidemment non, car la plus simple réflexion indique, le plus rapide examen démontre que l'on devra y rencontrer les cellules où le grain de fécule se sera reconstitué, des liquides dissolvants, de la fécule non régénérée, une enveloppe extérieure.

Le tubercule, dit Fritsch dans son travail sur *la Fécule et l'Amidon* [1], est constitué par une agglomération compacte de cellules d'une structure irrégulière alternant avec des vaisseaux vasculaires qui en remplissent les intervalles : ces vaisseaux partent du centre et se dirigent vers la périphérie, où ils se terminent en *yeux* ou *gemmes* qui sont les points de départ des germes d'une végétation extérieure.

La surface externe du tubercule est enveloppée d'une couche de cellules fixes et résistantes dont la substance est, dans certaines espèces, entourée de matières colorantes rouges ou bleues : c'est la peau ou pelure. Les cellules de parenchyme sont entourées d'une membrane tendre de peu de consistance renfermant le liquide cellulaire. Cette substance se compose du *protoplasma*, couche peu épaisse de matière molle, demi-fluide autour de laquelle circule la *lymphe cellulaire* constituée par un liquide aqueux qui charrie la fécule.

La fécule est constituée de granules ayant un diamètre variant de 1,75 à 1,40 micromillimètre, portant en leur centre une tache ou point punctiforme qui se dénomme *hile*. Ces granules peuvent avoir un noyau unique, un seul *hile*, et, en tel cas, on les appelle *graines simples* ; ou bien ils peuvent montrer plusieurs *hiles* ayant chacun son système de stratification propre, ils portent alors le nom de *graine composée*. On trouve également souvent sur un seul et même granule deux *hiles* situés sur le même axe, ou trois *hiles* en position tétraédrique : chacun de ces *hiles* est entouré de couches distinctes et l'ensemble est enveloppé dans une pellicule commune : ces agglomérations se classifient sous le nom de *grains tardivement ou anormalement composés*.

Cette distinction a une certaine importance au point de vue de fabrication, car plus une fécule est composée de *grains simples*, plus facile elle est à extraire du tubercule, mieux elle dépose dans les appareils d'isolation, moins elle contient de fécule folle et plus elle est brillante après dessiccation.

D'autre part, au point de vue d'emploi industriel, une fécule riche en grains simples foisonnera plus rapidement, plus complètement, lors de la cuisson, qu'une fécule à grains composés : nous reviendrons d'ailleurs sur cette question lorsque nous traiterons des applications de la fécule.

Sur la formation du grain de fécule, sur sa constitution, les opinions sont assez différentes : Payen s'exprime ainsi [2] : « Il résulte de l'en-

[1] *Fabrication de la fécule et de l'amidon*, par Fritsch, p. 47. Fignol, éd., Paris.

[2] *La féculerie*, 15 juin 1893, p. 127.

semble des propriétés chimiques et physiques des grains d'amidon à différents âges et des parties agrégées de chacun d'eux, que le principe immédiat dont ils se composent est d'abord sphéroïdal, comme tout corps fluide laissé à la propre attraction de ses parties intégrantes; il *absorbe* généralement par un seul point, quelquefois par deux, rarement par trois, la matière amylacée. Celle-ci s'accumule dans l'intérieur, presse contre les premières parties agrégées, les gonfle, puis est pressée à son tour, par une nouvelle quantité de matière qui, bientôt, reçoit et transmet la pression d'un autre flot de la sécrétion. Ce gonflement successif produit les couches concentriques observées sur le grain de matière amylacée; il continue tant que les circonstances extérieures laissent une souplesse suffisante aux premières couches qui enveloppent les autres. Lorsque le développement des grains amylacés est considérable, les premières couches formées, ayant perdu leur souplesse, ne cèdent à la pression des internes qu'en éprouvant des ruptures, et celles-ci partent généralement d'un point central, le *hile*, où les parois amincies opposent moins de résistance. »

Trecul dit que l'on doit considérer le grain d'amidon comme une vésicule qui croît à l'instar d'une cellule végétale, et autour de laquelle se forment de nouvelles couches concentriques; chaque couche a une épaisseur de végétation qui lui est propre; elle peut s'épaissir et se diviser ensuite en plusieurs couches secondaires.

Selon Fritsch (1), chaque grain est composé d'autant de couches que l'on observe d'anneaux sur lui : enfin, suivant Naegli, la naissance de l'amidon peut s'expliquer de deux manières : ou l'amidon est formé dans le liquide et se dépose à l'état insoluble lorsque la solution est à un certain degré de saturation, ou il provient d'une substance organique soluble qui, dans certaines conditions, devient insoluble et se change en amidon.

Tel est l'état physique, botanique du tubercule arrivé à son état de maturité; au point de vue chimique, l'analyse a permis d'isoler les différents corps qui s'y trouvaient contenus et qu'on a l'habitude de partager en trois grandes classifications : 1° la fécule, 2° le parenchyme, 3° l'eau de végétation.

Examinons successivement chacune de ces divisions.

Selon Trécul, la fécule doit être considérée comme composée de deux éléments constitutifs : 1° la *granulose*, matière qui colore la teinture d'iode en bleu, qui se dissout dans le chlorure de chaux à froid et qui se solubilise sous l'influence de la salive et des ferments; 2° la *cellulose amylique*, qui se colore en rouge par l'iode et qui se dissout dans le chlorure de sodium additionné d'acide chlorhydrique. M. Naegli évalue à 7 % la teneur de cette dernière matière.

(1) *Fabrication de la fécule et de l'amidon*, par Fritsch, p. 42. Fignol, éditeur.

D'après Guérin-Warry (1), la fécule se composerait de trois substances différentes : 1° l'*amidine*, soluble dans l'eau froide; 2° l'*amidine tégumentaire*, insoluble dans l'eau froide ou chaude; 3° l'*amidin* soluble, corps identique à l'amidine tégumentaire, mais dissous dans l'*amidine*.

Cette opinion, comme celle de Guibourt (2), qui ne voit dans la fécule qu'un seul corps chimique, n'est généralement pas admise, et on se rallie plus volontiers à la théorie de Trécul.

En dehors de la *granulose* et de la *cellulose amylique* ou *amylose*, on trouve encore une matière albuminoïde, azotée, peu étudiée jusqu'à ce jour, et, qui vraisemblablement, provient du chlorophylle constituant. Sa présence est indéniable, puisque la fécule, chauffée avec de la potasse, dégage de l'ammoniaque, et c'est à ce corps qu'il faut sans doute attribuer l'odeur vireuse qui se dégage de la matière amylacée quand on la chauffe avec de l'acide sulfurique. M. Jacquelin (3) évalue à 2 % la teneur de cette matière azotée.

Le *parenchyme*, qui, dans l'industrie, se désigne sous le nom de *pulpe*, est constitué par l'ensemble des cellules où le grain de fécule a pris naissance, et par la peau qui recouvre la surface extérieure du tubercule. Comme toutes les cellules végétales, dont la structure a été si bien étudiée par Frémy et Urbain, le tissu cellulaire de la pomme de terre se compose de corps cellulosiques dont les molécules sont unies les unes aux autres par un ciment végétal. A l'analyse, on trouve dans ce tissu, ainsi que dans le tissu utriculaire des autres racines, de la *cellulose* réunie par un ciment végétal et des matières albuminoïdes.

L'eau de végétation constitue l'élément le plus important du tubercule; il y entre pour 70 à 75 % en poids; il en forme aussi le composé le plus complexe, le plus variable, et c'est aux difficultés que présente son isolation, aux réactions multiples, chimiques ou bio-chimiques qui résultent du contact de ses éléments avec les corps étrangers que sont dus la plupart des mécomptes éprouvés dans la fabrication de la fécule.

En dehors de l'eau, la bonne *aqua simplex*, on y trouve force matières albuminoïdes solubles et précipitables, soit par l'acide phosphorique, soit par l'acide picrique, soit par le perchlorure de fer : telles sont l'*albumine végétale*, les *pectases* et la *pectose*, la *légumine*, la *vételline* et la *myosine*, qui est l'un des corps dominants. A ces matières albuminoïdes bien définies viennent s'ajouter divers composés amidés, de la fécule solubilisée provenant de la feuille, de l'*inuline*, une gomme particulière, un alcaloïde, la *solanine*, dont le pourcentage augmente très sensiblement dans la pomme de terre gelée, de la *dextrine*, de la *dextrose*, de la *saccharose*, du *glucose*,

(1) *Fabrication de la fécule et de l'amidon*, p. 8 et 9.
(2) *Id.*, p. 10.
(3) *Id.*, p. 11.

des sels divers organo-métalliques ou métalliques, à base de chaux, de magnésie ou d'ammoniaque, des phosphates, et enfin des huiles essentielles qui donnent à certaines sortes de fécule, celle de l'Oise par exemple, leur odeur caractéristique, odeur qui s'exalte et grandit pendant la fermentation.

Voici d'ailleurs quelques analyses de pommes de terre, d'après Aimé Girard [1] :

Pommes de terre Jeuxey.

Eau		75.94
MATIÈRES SOLUBLES		
Saccharose	0.27	
Sucre réducteur		
Matières azotées	2.03	4.00
Matières organiques autres	0.96	
Matières minérales	1.31	
MATIÈRES INSOLUBLES		
Fécule	17.44	
Cellulose	1.60	19.47
Ligneux azoté	0.32	
Matières minérales	0.09	

Richter Imperator.

Eau		71.88
MATIÈRES SOLUBLES		
Saccharose	0.92	
Glucose	0.00	
Matières azotées	1.62	4.42
Matières organiques autres	0.41	
Matières minérales	1.47	
MATIÈRES INSOLUBLES		
Fécule	20.98	
Cellulose	2.10	23.48
Ligneux azoté	0.29	
Matières minérales	0.11	

Des différents détails d'analyse que nous venons d'exposer, on peut conclure que la pomme de terre, matière première de la fécule, contient de 10 % minimum à 28 % maximum de matière amylacée, et qu'à ses côtés se rencontrent une masse d'autres corps : la cellulose amylique, de la cellulose normale, de la paracellulose, de la vasculose, de la pectose, des pectates, de la cutose, de la caséine, de la fibrine végétale, de la mucédine, de la légumine, de la vitelline, de la myosine, de la solanine, de la saccharose, du glucose, des sucres, des gommes, de l'inuline, des phosphates divers, des matières colorantes bleues ou rouges, des sels calcaires, magnésiens ou ammoniacaux, des huiles essentielles.

Ce sont ces corps très divers, très variés, jouissant de propriétés multiples et souvent contraires, qu'il faut éliminer; leur séparation de la matière amylacée constitue l'industrie de la féculerie : c'est elle que nous nous proposons d'étudier maintenant dans tous ses détails. (*A suivre.*)

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 19 avril 1898.*

Présents : MM. Alb. Scheurer, d'Andiran, de la Harpe, Grandmougin, Nœlting, O. Schmerber, Stœcklin, Wild, Freyss. Total : Neuf membres.

Le comité vote les changements suivants au programme des prix :

18. *Gris solide.* — Médaille d'honneur pour l'introduction dans le commerce d'un gris, matière colorante unique, susceptible de teindre l'alumine, l'oxyde de fer, de chrome, de nickel, ou tout autre mordant métallique d'un prix abordable. — Ce gris devra résister à un passage d'une heure dans un bain bouillant monté à raison de 5 gr. savon de Marseille et 5 gr. sel de soude Solvay par litre. — Sa résistance à la lumière devra offrir la même solidité au soleil que les couleurs d'alizarine. Son emploi en teinture devra permettre d'obtenir des blancs purs, en ayant recours soit au chlorage, soit au savonnage, soit à l'une et l'autre de ces opérations.

Nos 21 et 22, supprimés.

26. *Pourpre bon teint.* — Médaille d'honneur pour un pourpre bon teint donnant sur coton, soit au tannin, soit sur mordant, la nuance de la fuchsine appliquée sur laine.

N° 28, supprimé.

29. *Réserve sous couleurs vaporisées.* — Médaille d'honneur pour une réserve sous couleurs vapeur, autre que le sel d'étain, d'hydrosulfite, les sulfites et les bisulfites, spécialement applicable à la laine et se détachant par simple lavage à l'eau.

31. *Colorants immédiats.* — Médaille de bronze pour un moyen de faire résister les colorants immédiats au savon bouillant, ainsi qu'à l'action prolongée de l'eau.

34. *Synthèse d'une gomme.* — Médaille d'honneur pour la synthèse d'un produit jouissant des propriétés essentielles de la gomme du Sénégal et son introduction dans le commerce à un prix qui en permette l'usage.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 11 mai 1898.

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, de La Harpe, Frey, Grandmougin, Grosheintz, Kopp, Meunier-Dollfus, Nœlting, Henri Schmid, Cam. Schœn, Félix Weber, Weiss, Wyss, Freyss. Total : Quatorze membres.

La lecture du procès-verbal de la dernière séance donne lieu à la rectification suivante :

M. Alb. Scheurer propose d'ajouter à l'énoncé du prix N° 60 : Il devra, en outre, indiquer sous l'impression de quelles radiations se produit chacune des réactions étudiées.

Le pli cacheté N° 859, déposé le 2 mars 1896 par M. Henri Grosheintz, ouvert sur sa demande le 30 mars 1898, concerne un article réserve sous rouge de nitrosamine et sel d'indigo de Kalle, imprimés simultanément. On imprime sur tissu préparé en β-naphtolate de soude, un dessin avec une couleur réserve, renfermant du sel d'étain, puis, par-dessus, un dessin cadrant à deux couleurs en rouge de nitrosamine et en sel d'indigo de Kalle, sèche et passe en soude pour développer le bleu. La réserve apparaît en blanc sous le rouge et le bleu.

Le pli cacheté N° 860, déposé le 2 mars 1896 par M. Henri Grosheintz, ouvert sur sa demande le 30 mars 1898, décrit un enlevage blanc et rouge de nitrosamine sur bleu cuvé avec conversion puce. Sur le tissu, teint en bleu cuvé moyen et préparé en β-naphtolate de soude, on imprime du rouge de nitrosamine; on imprime ensuite par-dessus un sou-

[1] A. Girard, *Recherches sur la culture de la pomme de terre*, p. 70 et suiv.

bassement avec le blanc habituel au chromate de potasse et passe en cuve oxalique. L'effet obtenu est un enlevage blanc dans les parties bleues et rouge dans les parties recouvertes de nitrosamine.

Le comité demande l'impression des plis N°s 859 et 860, avec échantillons à l'appui; M. Grosheintz est prié de rechercher auparavant si les deux procédés décrits n'ont pas été, antérieurement, l'objet d'une publication.

La Badische Anilin et Sodafabrik demande, dans une lettre du 24 mars 1898, à concourir au prix N° 21, pour la production de l'indigo artificiel commercial. — Le comité estime qu'il y a lieu de décerner le prix et charge M. Albert Scheurer de rédiger un rapport sur cette question, pour être présenté à la prochaine séance de la Société.

Sur la proposition de M. Nœlting, le comité décide de récompenser les beaux travaux de M. le professeur Bæyer, de Munich, sur la constitution et la synthèse de l'indigo, en lui décernant le prix N° 11. — Adopté. M. Nœlting est chargé de faire un rapport circonstancié, qui sera présenté, en même temps que le rapport de M. Scheurer, à la prochaine séance de la Société.

M. le secrétaire donne connaissance de deux plis cachetés de M. A. Fourneaux, N°s 786 et 787, déposés le 23 juillet 1894 et ouverts en séance du 30 mars 1898, sur la demande de l'auteur.

Le premier pli traite d'enlevages sur bleu d'alizarine vapeur, consistant, en principe, dans l'application du rongeant au prussiate et chlorate; l'auteur, dans une note additionnelle, préconise la substitution du prussiate jaune au prussiate rouge et l'emploi des sels de sodium. — Renvoyé à l'examen de M. Jeanmaire.

Le second pli décrit un procédé pour imiter les effets de tissage brochés, pour doublures, au moyen d'impression d'une couleur à l'oxyde de zinc et albumine additionnée d'épaississants appropriés. — Renvoyé à l'examen de M. Cam. Schœn.

M. Meunier-Dollfus soumet au comité différents documents, de la part du « Verein für chemische Industrie », de Francfort, faisant opposition aux droits de douane sur la pyrolignite de chaux, demandés par l'Association allemande des fabricants d'acide acétique par l'alcool, et donne lecture d'un rapport sur cette question. — Il est décidé que ces pièces seront remises au Syndicat des Imprimeurs. L'établissement d'un droit sur ce produit serait très préjudiciable à l'industrie de l'impression.

M. Albert Scheurer donne lecture d'un rapport qu'il a fait avec M. Eug. Wild, sur une demande de prix concernant un nouveau psychromètre pour cuve de vaporisage (séance du 11 mars 1896), devise : *Umsonst bist du von edler Glut entbrannt, wenn du nicht sonnenklar dein Ziel erkannt.* — Quoique le système décrit par l'auteur n'ait pas subi la sanction de la pratique et, par ce fait, ne réponde pas aux exigences du prix N° 58, les rapporteurs, trouvant l'idée fort ingénieuse, concluent qu'il y a lieu d'encourager l'auteur en lui décernant une médaille de bronze, et proposent de renvoyer la question au conseil d'administration. Le comité approuve ces conclusions.

Dans une lettre du 5 mai, M. C.-D. Bacri, de Paris, adresse plusieurs fascicules des titres de brevets français parus dans ces derniers temps dans le domaine des colorants et de leur application. — Le comité prie l'auteur de vouloir bien envoyer gratuitement, chaque mois, les fascicules des titres des brevets et de s'adresser directement aux intéressés pour ce qui concerne les copies des brevets.

La rédaction du journal *Monatsschrift für Textil-Industrie*, Brunner, désirerait l'échange avec le Bulletin et l'autorisation de reproduire les publications de la Société avec indication de source. La reproduction des articles, dans ces conditions, tombe dans le droit commun. — Avant de se prononcer pour l'échange, le comité désirerait prendre connaissance de quelques fascicules du journal et prie la rédaction de lui en faire parvenir un certain nombre.

Sur la proposition de plusieurs membres, le comité demande l'adjonction de M. L. Bloch et de M. Zübelen. — Adopté.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 6 h. 50.

REVUE DES JOURNAUX

Note sur quelques corps pouvant remplacer le β-naphtol dans la production des couleurs azoïques.

Par M. Jules Brandt (1).

Le β-naphtol est le seul phénol employé dans la production des couleurs azoïques insolubles sur la fibre.

On a, il est vrai, proposé divers produits pour le remplacer. Mais ces corps, tels que l'acide oxynaphtoïque, point de fusion à 216° (*Fischesser et Pokorny*), le naphtol D (*Meister-Lucius*), les amidophénols (*Cassella*), etc., ne peuvent servir que dans quelques cas particuliers et ne peuvent guère acquérir l'importance que possède le β-naphtol.

Le but de ces recherches était d'essayer l'action des dérivés diazoïques sur des corps possédant une constitution analogue au β-naphtol et laissant, par conséquent, prévoir un résultat favorable.

Si ces résultats n'ont pas rendu tout ce qu'on pouvait espérer, du moins quant à l'application pratique, ils m'ont cependant semblé être assez intéressants pour être soumis au comité de chimie.

Il fallait, avant tout, choisir des phénols dans lesquels la position para vis-à-vis de l'hydroxyle était occupée, pour que le groupe azo soit forcé de se placer en ortho, puisque ce ne sont que les dérivés orthooxyazoïques qui possèdent une solidité suffisante au savon.

Ainsi, l'α-naphtol ne donne, copulé avec l'α-naphtylamine diazotée, qu'un puce sans solidité. Cependant, de petites quantités d'α-naphtol ajoutées au β-naphtol foncent considérablement la nuance, sans rien lui faire perdre de sa solidité primitive.

En se basant sur ces propriétés, on peut faire un article conversion puce foncé sur grenat rouge, fort réussi.

On plaque, comme d'habitude, le tissu en β-naphtolate de soude et sèche. Puis on imprime par-dessus une bande, un ramage ou un dessin quelconque en α-naphtolate de soude épaissi à la gomme adragante, puis on recouvre d'un fond à l'α-naphtylamine diazotée, lave et savonne à 50° C.

On obtient ainsi un fond grenat avec blanc réservé par la gravure et conversion puce partout où l'on a imprimé de l'α-naphtol.

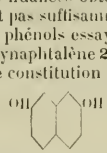
Pour bien réussir cette fabrication, il faut se gar-

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, janvier, février, mars 1898.

der de tout excès d'α-naphtol, qui donnerait des couleurs râpées et inégales. En général, il faut en prendre fort peu relativement à la concentration du bain de β-naphtol. En employant 30 grammes par litre de ce dernier, on prendra, pour la couleur conversion à l'α-naphtol, 4 grammes par litre pour des dessins très forts, 8 grammes par litre pour des dessins plus fins.

Cette fabrication ne peut s'exécuter qu'avec l'α-naphtylamine. Les nuances obtenues avec d'autres bases ne tranchent pas suffisamment.

Parmi les autres phénols essayés, je veux d'abord mentionner le dioxynaphtalène **2-7** de Ebert et Merz, qui a la formule de constitution suivante :



Ce produit est facilement soluble dans l'eau, mais ne se copule avec les diazos qu'en solution alcaline.

Malheureusement, la solution alcaline brunit fort rapidement à l'air, de sorte qu'il n'est pas possible d'obtenir un placage égal.

Pour remédier à cet inconvénient, j'ajoutai au bain de placage du glucose à raison de 50 grammes par litre ; de cette façon, je parvins à empêcher l'oxydation de la solution alcaline de dioxynaphtalène et à obtenir un placage net et régulier.

Le bain de placage fut composé comme suit :

60 gr. dioxynaphtalène **2-7**,
85 gr. soude caustique à 40°,
100 gr. glucose,
100 gr. huile pour rouge turc,
20 gr. aluminate de soude,
2 lit. eau.

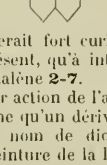
Il faut sécher avec précaution et à aussi basse température que possible. Puis on imprime les solutions diazoïques épaissies telles qu'on les emploie habituellement, lave et savonne à 50°.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

α-naphtylamine	= cachou vif,
paranitraniline	= cachou un peu plus clair,
benzidine	= bistre,
dianizidine cuivrée	= violet bleu,
paratoluidine cuivrée	= cachou clair,
orthonitraniline	= cachou.

Toutes ces couleurs sont aussi solides au savon que les couleurs dérivées du β-naphtol.

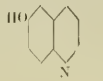
Ceci semblerait prouver qu'il y a formation d'un dérivé disazoïque de formule :



Cette réaction serait fort curieuse, car on n'est arrivé, jusqu'à présent, qu'à introduire un radical dans le dioxynaphtalène **2-7**.

Par exemple, par action de l'acide nitreux sur ce corps, il ne se forme qu'un dérivé mononitrosé, qui est connu sous le nom de dioxine et paraît être employé pour la teinture de la laine.

Un autre phénol, qui nous parut intéressant à essayer, est la paraoxyquinoléine de formule suivante :



Comme on le voit, ce corps ne diffère du β-naphtol que par l'azote quinoléique, qui remplace un groupe méthényle dans l'un des noyaux.

La solution alcaline de paroxyquinoléine est parfaitement stable à l'air, et le bain se conserve comme le bain de β-naphtolate alcalin.

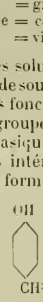
Le bain de placage contient 30 grammes de paraoxyquinoléine, 30 grammes de soude caustique à 40° B., 30 grammes huile pour rouge turc et 10 grammes aluminate de soude par litre.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-joint

α-naphtylamine	= rouge terne,
paranitraniline	= orangé vif,
orthonitraniline	= orangé plus jaune,
benzidine	= grenat brun,
paratoluidine cuivrée	= cachou clair,
dianisidine cuivrée	= violet bleu.

On peut imprimer les solutions diazoïques acides sans addition d'acétate de soude ; les couleurs deviennent plutôt un peu plus foncées. Ceci tient probablement à l'influence du groupe quinoléique, qui a des réactions légèrement basiques.

Les résultats les plus intéressants furent obtenus avec le paracrésylol de formule :



Comme la position para vis-à-vis de l'hydroxyle est occupée par un groupe méthyle, la copulation avec les diazos se fait en ortho, et on obtient des couleurs orthooxyazoïques suffisamment solides au savon.

Les résultats sont consignés ci-dessous :

α-naphtylamine	= jaune tirant sur le brun,
paranitraniline	= mode jaune,
paramidobenzaldéhyde	= mode clair,
la même cuivrée	= mode plus foncé,
dianisidine cuivrée	= violet gris,
fuchsine	= mode,
benzidine.	= jaune brun très vif.

Le bain de placage était composé comme suit :

60 gr. paracrésylol,
70 gr. soude caustique à 40° B.
2 lit. eau.

Comme le montre le tableau qui précède, les nuances dérivées du paracrésylol diffèrent très sensiblement de celles obtenues au moyen du β-naphtol, et on peut, par combinaisons de ces deux phénols, obtenir des effets de conversion très réussis.

Le tissu est plaqué en paracrésylol alcalin. Puis on imprime par-dessus un pékin avec la couleur suivante :

30 gr. β-naphtol,
30 gr. soude caustique à 40° B.
1/2 lit. eau,
1/2 lit. adragante à 120 gr. par litre.

Ensuite, on imprime par-dessus un dessin à deux couleurs qui se compose d'un fond en α-naphtylamine diazotée et d'une rentrure en noir (noir réduit). On passe trois minutes en vapeur, lave et savonne à 30° C.

En imprimant du dioxynaphtalène alcalin au lieu de β-naphtol, on obtient une conversion cachou foncé sur jaune brun.

Le bain de paracrésylol est additionné de 200 grammes de glucose par litre. On imprime le même pékin qu'auparavant, puis, par-dessus, un dessin quelconque en α-naphtylamine diazotée additionnée de 200 grammes par litre de soufre précipité. Enfin, on recouvre le tout d'un soubassement en indigo à la soude caustique. On passe en vapeur, met une nuit à l'étendage, lave et savonne à 50° C.

On prépare comme avant, mais imprime un fond en puce à la benzidine et une rentrure en indigo.

On obtient, d'après cette méthode, des effets fort curieux. Malheureusement, les couleurs dérivées du paracrésylol, tout en étant solides au savon et même au frottement, ont le défaut de colorer fortement en jaune les papiers d'emballage et les cartes d'échantillons, ce qui suffira pour en restreindre considérablement l'emploi. A part ce défaut, le paracrésylol possède encore une fort mauvaise odeur, dont il est assez difficile d'entièrement débarrasser le tissu après l'impression.

Ce sont les couleurs dérivées de la fuchsine et de la benzidine qui colorent le moins le papier d'emballage et qui, en général, paraissent le moins être sujettes à la sublimation. Il n'est donc pas impossible que, surtout les dérivés de la benzidine et du paracrésylol, acquièrent encore une certaine importance, vu leur vivacité et la nouveauté des effets que l'on peut obtenir par leur application.

Rouge paranitraniline et blanc enlevé par vaporisage sur bleu cuvé.

Note de MM. L. Bloch et Ed. Zeidler (1).

La résistance connue du rouge paranitraniline au rongeant d'oxydation, chlorate et prussiate, nous a suggéré un point de départ pour l'article dont il s'agit.

En étudiant cette idée, nous avons trouvé avantageux d'incorporer une partie de l'un des éléments d'oxydation, le chlorate, dans la préparation naphtolique du tissu, partie aussi grande que possible, l'autre partie étant ajoutée à la couleur d'impression.

On opère comme suit :

1° *Sur indigo clair.* — L'indigo clair est foulardé à la hot-flue dans la préparation ci-après :

à 40° C.	1700 gr. β-naphtol R.
	1700 gr. soude à 40° B.
	40 lit. eau
	5 lit. huile pour rouge.
à 40° C.	10 kil. chlorate de soude.
	40 lit. eau.
mélanger et ajouter	2 lit. ammoniaque.
	2 kil. acétate.
et mettre à 190 lit.	

Imprimer le blanc et le rouge rongeants, passer deux ou trois fois en Mather et Platt en tenant la vapeur aussi sèche que possible, puis passer au large une minute en soude caustique à 1 °/₀ 60° C. — ce passage achève la réaction; — laver, savonner à 40-50° C. vingt minutes en boyaux, laver et chlorer s'il le faut.

Blanc.

640 gr.	épaississant (amidon et adragante).
150 —	chlorate de soude.
80 —	prussiate jaune de soude.
130 —	acide tartrique.
1000 gr.	

Rouge.

4 1/4 lit.	solution diazoïque.
4330 gr.	épaississant (amidon et adragante).
1000 —	chlorate de soude.
260 —	prussiate rouge de potasse.
210 —	acide tartrique.
10 kil.	

SOLUTION DIAZOÏQUE.

1320 gr. rouge azophor PN (Meister et Lucius).
3 1/2 lit. eau. Empâter, reposer quelques heures.
puis peu à peu 600 c. c. soude caustique à 22° B.
4 1/4 lit.

Il nous reste à ajouter quelques considérations quant aux proportions indiquées. Nous ne prenons que 16 grammes de β-naphtol par litre de préparation, et il est évident que, pour avoir un rouge très corsé et très nourri, il faudrait augmenter cette dose; mais le β-naphtol diminue la force oxydante du rongeant chlorate prussiate. D'une part, en prenant le β-naphtol plus concentré, on n'obtiendrait plus un blanc suffisant; de l'autre, on dépasserait la limite de résistance du rouge, car on serait forcé d'augmenter aussi la puissance oxydante dans le diazo. La quantité variant de 15 à 20 grammes de β-naphtol par litre de préparation nous paraît la plus favorable.

Le chlorate, ajouté au β-naphtolate, s'est montré très utile quant à la réaction oxydante. Le blanc devient de plus en plus pur à mesure que l'on augmente la quantité de chlorate dans la préparation, et le meilleur résultat s'obtiendrait si l'on pouvait y introduire tout le chlorate nécessaire. Nous avons dû borner la proportion à 100 grammes de chlorate par litre de préparation, et avec cette quantité, cette dernière se conserve, l'huile reste en solution, et le reste du chlorate nécessaire est amené par la couleur d'impression.

La quantité normale de

150 gr. de chlorate de soude,
80 gr. prussiate jaune de soude,
130 gr. acide tartrique

par litre de rongeant blanc, s'est montrée suffisante pour les gravures usuelles, et, pour les dessins très fins, il suffira d'augmenter la quantité de chlorate de 150 grammes jusqu'à 300 grammes par litre.

La quantité de :

26 gr. de prussiate rouge de potasse, et
21 gr. acide tartrique

par litre de rongeant rouge s'est également montrée suffisante pour les dessins habituels, et pour les gravures très fines on peut monter à

31 gr. de prussiate rouge de potasse, et
27 gr. acide tartrique

par litre, sans altérer sensiblement la vivacité et l'intensité du rouge.

On remarquera que l'acétate de soude, qui existe d'ordinaire dans les formules des couleurs d'impression diazo, manque dans notre recette rouge.

La raison en est que la solution acétique du diazo en présence des oxydants ne se conserve pas.

Nous avons mis, en conséquence, l'acétate de soude dans la préparation, de sorte que l'on sauvegarde les avantages que ce produit comporte, et le rouge sans acétate (dans lequel on a sans doute affaire à une solution tartrique et ferricyanhydrique

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, janvier, février, mars 1898.

du diazo, se conserve aussi bien en présence du chlorate, et, selon nos observations, plutôt mieux que le rouge habituel.

2° *Sur indigo foncé.* — La méthode et le mode d'opérer sont identiquement les mêmes, les proportions des recettes seules varient en ce sens qu'on a à renforcer les doses.

PRÉPARATION.

à 40° C. { 2 kil. soude caustique à 20° B.
2 kil. β-naphtol B.
30 lit. eau.

à 40° C. { 16 kil. chlorate de soude.
40 lit. eau.

5 lit. eau.
5 lit. ammoniaque.
3 lit. huile pour rouge.
2 kil. acétate de soude.

mettre à 100 lit.

(Il faut éviter les châssis de cuivre.

Pour éviter la séparation de l'huile, par suite de la plus forte proportion de chlorate, nous avons dû augmenter la quantité d'ammoniaque, comme on le voit.

Blanc.

425 gr. épaississant (amidon et adragante).
250 — chlorate de soude.
125 — prussiate jaune de soude.
200 — acide tartrique.

1000 gr.

Rouge.

4 1/4 lit. solution diazoïque.
4 kil. 240 épaississant.
1 kil. chlorate de soude.
0 gr. 310 prussiate rouge de K.
0 gr. 250 acide tartrique.

10 kil.

Pour le rouge, nous adoptons ici les quantités renforcées de prussiate et d'acide tartrique qu'il est possible de prendre sans que la couleur se trouve altérée.

Il est à remarquer que ce procédé permet d'autres combinaisons, comme, par exemple, celles que nous allons citer :

a) *Rongeant blanc sur indigo foncé réservant le rouge diazo rongeant.* — Le blanc se trouve, en raison de son acidité, réserver tout naturellement le rouge; mais, pour compléter cette action, il est utile d'augmenter la quantité d'acide tartrique de 200 à 250 grammes par litre de blanc. Cet enlevage, ainsi renforcé, réserve parfaitement le rouge et permet d'imprimer ainsi d'autres effets que ceux obtenus par l'impression au rapport de blanc et rouge.

b) *Rouge et blanc rongeants sur indigo clair réservant une surimpression bleue.* — La préparation, le blanc et le rouge, sont ceux employés pour l'article décrit sur bleu indigo foncé. Le bleu surimprimé est du bleu dianisidine coupé selon le besoin, et qui se détruit par les rongeants d'oxydation.

Avoir soin d'ajouter 20 grammes d'oxalate d'ammoniaque par litre de couleur rouge, pour préserver ce dernier de l'action malfaisante du cuivre contenu dans le bleu.

On peut évidemment prendre, au lieu de bleu dianisidine, du bleu d'alizarine, par exemple, qui se fixe d'un côté et se ronge de l'autre, au passage en Mather et Platt.

Rouge para enlevé par vaporisage sur bleu cuvé.

Par M. E. Brandenberger (1).

Nouveau procédé permettant de préparer un bleu alizarine rongé, en rouge paranitraniline, d'après le procédé suivant.

Le tissu teint ou foulardé en bleu alizarine est préparé en naphtolate de soude :

30 gr. β-naphtol.
31 — soude caustique à 36° B.
50 — huile pour rouge 50 % 1 lit. d'eau.

puis surimprimé avec la couleur suivante :

9,000 kil. couleur mère.
0,600 — prussiate rouge.
2,000 — gomme arabique pulvérisée.
2,200 — chlorate de soude.
3,000 lit. solution de paranitrodiazobenzène.
0,500 kil. acétate de soude.
0,130 — acide tartrique pulvérisé.

Couleur mère.

2,000 kil. prussiate rouge.
4,000 — eau.
6,000 — gomme arabique 60 %.
7,000 — chlorate de soude.

Solution diazoïque.

0,550 kil. paranitraniline.
0,314 — nitrite de soude.
4,700 — eau.
1,400 — acide chlorhydrique.
1,500 — glace.

Après impression, vaporiser environ trois minutes, acider légèrement et savonner.

L'article peut être exécuté sur tous les fonds se rongeant à l'enlevage chlorate-prussiate, c'est-à-dire, en dehors du bleu alizarine, sur indigo, sur galléine, phénocyanine, gallocyanine, bleu alcalin, etc.

Un point très important est l'addition d'acide à la couleur d'impression; un acide organique quelconque : acide tartrique, citrique, lactique, etc., peut être employé, mais la quantité à ajouter dépend de la préparation naphtol et de la profondeur de la gravure.

Rapport sur les travaux précédents.

Par M. E. Grandmougin.

Le bleu cuvé peut, en effet, être rongé en rouge de paranitraniline par un oxydant au vaporisage, et le procédé est d'autant plus intéressant qu'il permet d'obtenir un bon blanc à côté du rouge, ce qui, d'après ce que constatait dernièrement M. Grosheintz, ne pouvait se faire jusqu'à présent que d'après le procédé de M. Kurz, assez compliqué et délicat à exécuter.

Il est cependant juste d'ajouter que l'on n'obtient des résultats parfaits que sur des bleus pas trop foncés : pour le bleu foncé avec rouge seul, il semble préférable d'employer le procédé au chromate, qui donne un rouge plus vif. La réaction peut être appliquée à toutes les matières colorantes susceptibles d'être rongées sous les mêmes conditions que l'indigo.

Il est évidemment difficile d'établir à qui revient la priorité du procédé, car il a été, apparemment, trouvé de différents côtés. Si les publications font foi d'une priorité, elle reviendrait plutôt à la maison

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, janvier, février, mars 1898.

Cassella, qui l'indiquait, dès mai 1897, comme applicable sur colorants diamine. Loin, cependant, de vouloir trancher cette question de priorité, nous tenons seulement à constater que la réaction marche.

Le procédé demande, évidemment, à être mis à point selon les diverses conditions d'exécution. Il faut tenir compte de la gravure, de l'intensité du bleu à ronger pour éviter un excès d'oxydant dangereux pour le rouge ; on peut remplacer la paranitraniline ou le rouge azophor par la nitrosamine ou des préparations analogues, et faire subir à la couleur d'autres modifications, tout en obtenant de bons résultats.

Vu l'intérêt de l'article, et pour servir d'indication à ceux que le procédé intéresse, la note de MM. Bloch et Zeidler et le pli de M. Brandenberger, comportant tous deux des différences d'exécution assez sensibles, méritaient d'être signalés.

L'impression du calicot dans le monde (1). — D'après M. Schœn, le nombre d'usines qui impriment le calicot serait 314, réparties ainsi :

Grande-Bretagne	79	Espagne	31
Russie	29	Italie	15
États-Unis	42	Hollande	6
Autriche	36	Mexique	10
France	34	Suisse	4
Alsace-Lorraine	11	Belgique	3
Allemagne	14		

On voit que la Grande-Bretagne possède beaucoup plus de fabriques d'indiennes que les autres pays. La France, qui occupe le quatrième rang, n'en a pas la moitié.

Le nombre total des machines serait de 2 686 imprimant 45 882 000 pièces et se distribue ainsi :

	Machines	Nombre total des pièces.	Production par machine.
	—	—	—
Grande-Bretagne	888	15.984.000	18.000
Russie	412	9.064.000	22.000
États-Unis	389	7.780 000	20.000
Autriche	225	3.375.000	15.000
France	197	2.364.000	12.000
Alsace-Lorraine	152	912.000	6.000
Allemagne	150	2.250.000	15.000
Espagne	94	1.128.000	12 000
Italie	87	1 740.000	20.000
Hollande	27	270.000	10.000
Mexique	27	675.000	25.000
Suisse	20	160.000	8.000
Belgique	18	180.000	10.000

Les chiffres de M. Schœn, bien qu'approchés — bien inférieurs à la réalité pour la Grande-Bretagne — présentent cependant un intérêt de comparaison.

Les fabriques russes seraient les plus grandes, avec une moyenne de 14,2 machines; viennent ensuite les célèbres fabriques alsaciennes avec 13,6 machines par usine, puis les anglaises (11,2) et les américaines (9,2). Les fabriques d'indiennes françaises viennent bien après avec une moyenne de 5,8 machines par fabrique.

D'après la troisième colonne du tableau précédent, on voit que les machines les plus productives seraient au Mexique. En Alsace, les machines produiraient trois fois moins qu'en Grande-Bretagne et deux fois moins qu'en France. Cela tient sans doute à ce que, en Alsace, on tire bien moins de pièces d'un même dessin (30 en moyenne) qu'en Angleterre (100) et que beaucoup de temps est perdu pour changer les dessins.

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

BREVETS ALLEMANDS

BREVETS ACCORDÉS

PRODUITS CHIMIQUES (Cl. 12).

PHARMACEUTIQUES. — **Prépar. de *p.*-aminoantipyrine** [*Meister*] (D. P. 97332, 25 déc. 94-12 avril 98).

Préparation de méthylphenmorpholine [*Meister*] (D. P. 97242, 7 juill. 97-13 avril 98).

Préparation de méthényldi-*p.*-phénétidine étanisidine [*Goldschmidt*] (D. P. 97103, 9 juill. 97-12 avril 98).

Préparation d'un désinfectant inodore au moyen de l'urée et de la formaldéhyde [*Goldschmidt*] (D. P. 97164, 21 fév. 97-2 avril 98).

Préparation de produits d'add. d'iodoforme et de bases quaternaires sulfurées [*Bayer*] (D. P. 97207, 2 fév. 97-5 avril 98).

Préparation de dichloroxypurines alcoylées [*Bœhringer*] (D. P. 96854, 26 nov. 96-18 mars 98).

Préparation d'amino et d'hydrazino combinaisons de la purine [*Bœhringer*] (D. P. 96926, 12 mars 97-21 mars 98).

Préparation d'une diméthylaminophényldiméthylpyrazolone [*Meister*] (D. P. 97011, 31 janv. 97-22 mars 98).

Préparation d'hétéroxanthine, paraxanthine et d'hypoxanthines méthylées au moyen de la théobromine [*Bœhringer*] (D. P. 96925, 11 mars 97-16 mars 98).

Préparation d'adénine [*Bœhringer*] (D. P. 96927, 24 mars 97-15 mars 98).

Préparation de guaéthol [*Kalle*] (D. P. 97012, 6 avril 97-15 avril 98).

Préparation d'éthers de l'ac. *m.*-amino-*p.*-oxybenzoïque [*Einhorn*] (D. P. 97333, 27 nov. 96-15 avril 98).

Préparation d'éthers de l'ac. *m.*-amino-*p.*-oxybenzoïque [*Einhorn*] (D. P. 97334, 26 janv. 97-15 avril 98).

Préparation d'éthers de l'ac. *p.*-amino-*m.*-oxybenzoïque au moyen de l'ac. *p.*-nitro-*m.*-oxybenzoïque [*Einhorn*] (D. P. 97335, 11 avril 97-14 avril 98).

ORGANIQUES. — **Prépar. d'anhydro-*m.*-méthoxy-*p.*-amino-benzylalcool et d'éthers homologues** [*Kalle*] (D. P. 96852. Add. à D. P. 95184, 20 janv. 95-8 mars 98).

On l'obtient par action de la formaldéhyde sur l'o-anisidine.

Ex. : On traite une solution de 160 k. de chlorhy-

(1) *The Textile Mercury* (*J. Soc. of Dyers and Colourists*, 1898, p. 101).

drate d'*o*.-anisidine dans 500 lit. d'eau par 75 k. d'aldéhyde formique 40 %. La réaction étant terminée, on précipite, par un alcali, l'alcool en solution dans l'eau, filtre, lave et sèche, *p*. f. 205° C.

Prépar. de fluorures au moyen de combinaisons fluosiliciques ou fluoboriques (*Reich*) D. P. 96226, 31 mars 97-3 févr. 98.

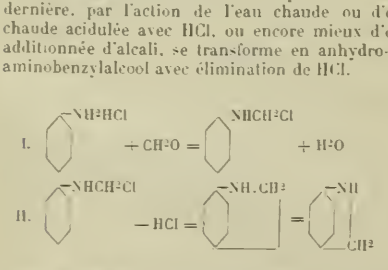
Ces combinaisons doivent servir en teinture, soit sous forme de fluorures, soit en servant à la préparation d'oxydes ou de fluorures doubles. On les prépare en chauffant, à haute temp., un mélange d'un fluosilicate alcalin et de chaux, par exemple A^2SiF^6 (A = métal alcalin) dans la proportion de 1 mol. de fluosilicate et 3 mol. de chaux. Au bout d'un temps de chauffe relativement court, toute la masse devient fortement incandescente, même sans continuer à chauffer, car la chaleur de réaction est suffisamment forte pour entretenir celle-ci. La réaction a lieu sans le moindre dégagement de fluorure de silicium. Lorsque la masse est complètement transformée et qu'il n'y a plus d'incandescence, on la pulvérise et traite par l'eau. On obtient une solution fortement alcaline ne renfermant pas trace de chaux, mais beaucoup de fluorure alcalin.

Prépar. d'anhydro *p*.-aminobenzyl et *p*.-aminotolylalcool (*Kalle*) D. P. 96851. Add. à D. P. 95184, 15 janv. 94-8 mars 98.

Ces alcools s'obtiennent par condensation de mol. égales d'aniline ou d'*o*.-toluidine avec la formaldéhyde, en présence de la quantité théorique ou même moins d'un acide minéral ou organique.

La réaction doit se passer de la façon suivante :

La formaldéhyde s'unit d'abord à l'azote pour donner naissance à l'exochlorméthylaniline. Cette dernière, par l'action de l'eau chaude ou d'eau chaude acidulée avec HCl, ou encore mieux d'eau additionnée d'alcali, se transforme en anhydro-*p*.-aminobenzylalcool avec élimination de HCl.



Ex. : On dissout 130 k. de sel d'aniline dans 600 lit. d'eau ; ajoute, en refroidissant, 75 k. de formaldéhyde 40 %. Lorsque le produit se prend en masse jaune, on arrête l'opération, neutralise avec NaOH, filtre la base, lave et sèche. On peut remplacer l'aniline par l'*o*.-toluidine.

Prépar. d'amino-oxy-combinaisons au moyen de corps nitrés (*Meister*) D. P. 96853, 31 oct. 96-15 mars 98.

Lorsqu'on traite des corps nitrés par SO^4H^2 et la poudre de Zn à certaines temp., il y a, outre la réduction du groupe NO^2, introduction d'hydroxyles. La position de ces hydroxyles est déterminée par les groupes NO^2.

Ex. : On introduit peu à peu, dans l'espace de 4 h., 50 k. de Zn en poudre dans une solution de 30 k. de nitrobenzène dans 250 k. SO^4H^2 à 50-80° C. Puis on continue à chauffer, pendant 60 h., à 80° C.

On verse la cuite sur de la glace pilée. On retire ensuite le *p*.-aminophénol des eaux mères, ainsi que du précipité.

En remplaçant le nitrobenzène par l'ac. *m*.-nitrobenzoïque, on obtiendra l'ac. *p*.-aminosalycilique, et, en se servant de dinitroanthraquinone, on aura une diaminodioxyanthraquinone.

Prépar. de bases de la série du diphénylméthane (*Kalle*) D. P. 96762, 11 déc. 94-11 mars 98.

Ces bases peuvent s'obtenir par condensation du *p*.-aminobenzylalcool et de ses homologues avec des bases aromatiques primaires, secondaires et tertiaires ou leurs chlorhydrates, avec ou sans agents de condensation.

Ex. : On dissout 12 k. 3 d'aminobenzylalcool dans 70 lit. d'eau, ajoute 13 k. de sel d'aniline et chauffe à 80° C. jusqu'à dissolution complète et qu'une tâte neutralisée par un alcali et chauffée à l'ébullition ne sente plus l'aniline. Lorsque la réaction est terminée, on neutralise avec NaOH. La base se prend en masse : on filtre, lave et sèche. Le produit obtenu est du diaminodiphénylméthane, *p*. f. 93°.

Prépar. d'*o*.-chloronitrobenzène au moyen d'un mélange d'*o*. et *p*.-nitrochlorobenzène (*Fabrique Griesheim*) D. P. 97013, 15 mai 97-23 mars 98.

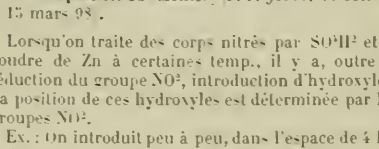
Le procédé a pour but de séparer les isomères dans le mélange d'*o*. et *p*.-nitrochlorbenzène par distillation fractionnée, puis par cristallisation.

Ex. : On distille à feu nu : 1 000 k. du mélange, dans un appareil à fractionner. Les premières fractions donnent, par refroidissement, une première cristallisation ne renfermant que du *p*.-nitrochlorbenzène pur. Les dernières fractions, au contraire, donnent par cristallisation de l'*o*.-nitrochlorbenzène. Dans la liqueur mère, se trouve un mélange des deux produits. On réunit la liqueur mère de plusieurs cristallisations et recommence la même opération.

Préparation d'ac. *o*.-aldéhydphtalique (*Monnet*) D. P. 97241, 18 avril 97-4 avril 98. Voy. B. F. 271986, *R. M. C.*, 1898, p. 198.

Prépar. de produits intermédiaires renfermant deux groupes diazoïques susceptibles de se combiner (*Lange*) D. P. 97098, 27 mai 96-4 avril 98.

Ces corps se préparent par l'action de 1 mol. d'une combinaison tétrazoïque sur 1 mol. d'un amino-naphtol diazoté ou l'un de ses dérivés. La réaction a lieu comme suit :



Préparation d'ac. pyrocatéchine-*p*.-sulfonique (*Monnet*) D. P. 97099, 16 juill. 96-2 avril 98. Voy. B. F. 266488 et E. P. 149396, *R. M. C.*, 1897, p. 224.

Prépar. de dérivés halogènes de la benzidine (*Levinstein*) D. P. 97101. Add. D. P. 94410, 20 mars-97-1er avr. 98. Voy. B. F. 265115. *R. M. C.*, 1897, 229.

Préparation de dérivés hydroxylaminés du phorone (*Schering*) D. P. 97501, 22 nov. 96-23 avril 98.

MATIÈRES COLORANTES (Cl. 22).

ANTHRACÈNE. — **Prépar. de colorants pour mordants dérivés du dinitrodibromanthrachrysone** [*Meister*] (D. P. 97282, 27 juin 97-9 avril 98).

On obtient ces colorants par réduction de la dinitrodibromanthrachrysone qu'on fait bouillir ensuite avec un alcali.

Ex. : On introduit 3 k. de chlorure de zinc dans 8 k. HCl renfermant 1 k. de dinitrodibromanthrachrysone en suspension. On chauffe pendant 5 h., au b.-m., filtre, lave et fait bouillir le produit pressé avec NaOH. à 3 % jusqu'à ce qu'on ne constate plus de dégagement de NH^3. On filtre le colorant bleu formé.

Des eaux mères, on retire, en précipitant par les acides, un colorant brun. Ces deux colorants fournissent des nuances très solides.

AZOÏQUES. — **Prépar. de mat. col. trisazoïques directes** [*Act. Gesell.*] (D. P. 96767, 19 janv. 92-12 mars 98).

Ce brevet a pour but la préparation de colorants directs par l'action du tétrazodiphényle-ditolyl dianisol sur 1 mol. d'ac. aminonaphtoldisulfonique (D. P. 53023), puis diazotation du produit intermédiaire et copulation avec 1 mol. β-naphtol-α-monosulfo et enfin avec 1 mol. **1-5** aminonaphtol ou *m.*-phénylènediamine.

Ex. : On coule le tétrazo de 18 k. 4 benzidine dans une solution alcaline de 36 k. d'amino-naphtoldisulfonique. Lorsque le produit intermédiaire est formé, on ajoute 90 k. HCl et 8 k. $NaNO^2$, puis on introduit de nouveau le diazo dans une solution de 23 k. β-naphtolsulfonate de Na et 60 k. sel Solvay. Après formation du produit intermédiaire, on ajoute une solution de 16 k. **1-5** aminonaphtol et 12 k. NaOH 40° B., laisse reposer, chauffe et précipite par le sel. Ce produit teint le coton non mordancé en noir bleu.

Préparation de colorants directs pour coton [*Bayer*] (D. P. 96768, 27 oct. 96-10 avril 98).

Ces colorants s'obtiennent en copulant le diazo d'une thiobase ou de son dérivé sulfonique avec un des dérivés chlorés ou chlorosulfonique des corps suivants :

		α_1-naphtol monosulfonique,		
β_3-chlor-α_1	—	β_2-sulfonique,		
β_4 —	α_1	—	—	
β_3 —	α_1	—	β_2-α_3-disulfonique,	
α_4 —	α_1	—	β_2-α_3	—

Ces thiobases sont obtenues en chauffant la *p.*-toluidine, *m.*-xylidine, ψ-cumidine avec le soufre.

Exemple : Le diazo de 24 k. déhydrothio-*p.*-toluidine est versé dans une solution de 38 k. 3 α_1-chlor-α_1-naphtol-β_2-β_3-disulfonate de Na, puis on chauffe peu à peu jusqu'à 90° C.

Le colorant ainsi obtenu teint le coton sur bain de savon en bleu rouge très solide aux alcalis et acides.

Préparation de colorants directs au moyen de α_1-β_1-dioxy-β_1-naphtoïque-α_2-sulfonique [*Bindschedler*] (D. P. 96930, 19 janv. 94-18 avril 98).

Ces colorants ont comme propriété principale de teindre les tissus mi-laines.

On les obtient en combinant les tétrazo de tolidine ou de dianisidine à l'α_1-β_1-dioxy-β-naphtoïque-α_2-sulfonique (D. P. 84653).

Ex. : Le tétrazo de 24 k. de dianisidine est versé dans une solution de 70 k. dioxynaphtoate de Na à la température 30° C. On laisse ainsi 24 h., puis termine à 80° C.

Cette couleur teint le coton et le coton et laine en bleu vert solide aux alcalis.

Préparation de couleurs polyazoïques directes pour coton au moyen d'azoïques nitrés [*Poirrier*] (D. P. 97210, 15 juin 96-7 avril 98).

Ces couleurs sont obtenues en faisant réagir le diazo de bases nitrées sur l'acide H en présence d'acide, puis en transformant le colorant nitré ainsi obtenu en azoxyamine.

On peut faire réagir un 2e diazo en présence d'alcali et obtient ainsi un colorant azoxyazo.

On emploie comme base nitrée soit la *p.*-nitraniline (147° C.), *m.*-nitraniline (110° C.), *p.*-nitro-orthotoluidine (127° C.), *m.*-nitro-*p.*-toluidine (77° C.).

La nature du 2e diazo varie avec celle de la base nitrée ; ainsi, pour la *p.*-nitraniline on emploie le diazo d'aniline ou d'*o.* ou *p.*-toluidine, α-naphtylamine ou acide *m.*-sulfanilique, pour la *m.*-nitraniline le diazo d'aniline, pour la *p.*-nitro-*o.*-toluidine diazo d'aniline, *o.* ou *p.*-toluidine, acide *p.*-sulfonique, *p.*-toluidinsulfonique, pour la *m.*-nitro-*p.*-toluidine le diazo de *p.*-toluidine.

Ex. : On dissout la matière colorante obtenue avec 14 k. 2 *p.*-nitro-*o.*-toluidine (127°) et acide H ; la solution acide est ensuite transformée en azoxyamine au moyen de glucose en présence de soude caustique.

Cette matière colorante est très sensible aux acides ; cet inconvénient disparaît en copulant de nouveau un diazo de 9 k. 3 aniline ou 10 k. 7 *p.*-toluidine.

Ce colorant teint le coton en bleu vert foncé.

Préparation de matières colorantes basiques disazoïques [*Meister*] (D. P. 97244, 27 octobre 96-19 avril 98).

Les couleurs faisant l'objet de ce brevet ont la propriété de teindre à la fois la laine et le coton.

On les obtient en copulant les diazos d'aminoazobenzène, d'aminoazotoluène, *m.*-triméthylammoniumbenzolazo-α-naphtylamine avec la base β_1-β_1-oxynaphtalintriméthylammonium.

Ex. : Le diazo de 23 k. 3 de HCl d'aminoazobenzène est coulé dans une solution renfermant 24 k. de chlorure de β_1-napthol-β_1-triméthylammonium et 22 k. d'acétate de Na. La mat. col. qui se dépose alors en flocons rouges teint la laine et le coton en rouge cerise sur bain acide.

Prépar. de colorants azoïques pour laine au moyen d'aminonaphtols [*Cassella*] (D. P. 97284, 26 janvier 97-18 avril 98) (V. B. F. 260848. *R. M. C.*, 1897, p. 92 et 197).

THIAZINES. — **Prépar. de colorants genre bleu méthylène** [*Kehrmann*] (D. P. 96859, 15 mai 97-12 mars 98. Voy. B. F. 272308, *R. M. C.*, 1898).

Préparation de colorants soufrés pour coton, au moyen d'aminoacides [*Bayer*] (D. P. 97541, 6 sept. 95-13 avril 98).

Ces colorants substantifs s'obtiennent par l'action du soufre et des sulfures alcalins sur les ac. aminosulfoniques de la série du benzène et du naphtalène à haute temp. La réaction commence en général à 150°-170° C. et se termine à 200°-250° C. ; il faut chauffer pendant plusieurs heures à cette température.

Ex.: On chauffe au bain-marie un mélange intime de: 1 p. d'α-naphtylamine-8-sulfonate de sodium, 2 p. de S et 4 p. de Na^2S. A 150° C., la masse commence à mousser et se colore peu à peu en brun. Lorsque ça ne mousse plus, on chauffe encore pendant 4 h. à 200°-230° C. On laisse refroidir, dissout le produit dans l'eau chaude, filtre et évapore à siccité. Poudre noire qui teint le coton à froid en nuance olive: à chaud en gris noir. En dissolvant le colorant dans un sulfure alcalin, on obtient déjà à froid des nuances très foncées. On obtient des colorants avec les ac. *m.*-sulfaniliques, **1-8** naphthylaminesulfo, **1-7**-naphtylaminesulfo, **1-5** nitronaphtalènesulfo, *p.*-toluidine-*o.*-sulfo, *m.*-xylidinesulfo.

Prépar. de matières colorantes soufrées [*Thiazol et Bayer*] D. P. 97285, 7 avril 97-13 avril 98.

Ces corps s'obtiennent par l'action du S et des sulfures alcalins à haute temp. sur les produits de condensation soufrés de la *p.*-toluidine et de ses homologues, tels que la déhydro-thio-*p.*-toluidine, déhydro-thio-*m.*-xylidine sulfonique, la primuline, etc., ou sur les dérivés nitrés de ces corps...

Ex.: On introduit 25 k. de déhydrothio-*p.*-toluidine sulfonate de soude dans une dissolution chaude de 62 k. 5 de S dans 125 de Na^2S 60 %. Puis on chauffe le mélange à 300° C. et maintient pendant 1 h., à cette temp. Par refroidissement, la cuite devient cassante et peut servir directement à la teinture. Nuance olive. Avec les oxythiazols et les nitro-oxythiazols, on obtient des nuances plus brunes.

INDULINES. — **Préparation de colorants solubles genre indulines** [*Gassmann et Ruch*] D. P. 97212, 7 oct. 97-14 avril 98.

Ces corps s'obtiennent lorsqu'on chauffe un mélange de combinaisons aminoazoïques de la série du naphtalène ou de combinaisons mixtes benzène-naphtalène avec la benzidine et ses homologues.

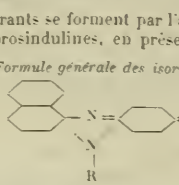
Ces matières colorantes teignent le coton tanné ainsi que le coton non mordancé.

Ex.: On chauffe à 130-210° C. un mélange de 50 k. de benzène-azo-α-naphtylamine et 50 k. de benzidine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de NH^3, puis on transforme le colorant en chlorhydrate, dissout dans l'eau bouillante et précipite par le sel.

Prépar. de colorants de la série de la rosindone [*Actien Gesell.*] D. P. 97211, 30 avril 97-4 avril 98.

Ces colorants se forment par l'action de l'oxygène sur les isorosindulines, en présence d'alcali.

Formule générale des isorosindulines.



Ex.: On dissout l'isorosinduline obtenue au moyen de la *p.*-tolyl-β-naphtylamine et la nitrosodiéthylaniline dans 15 p. d'alcool, refroidit, ajoute de la soude caustique et laisse reposer jusqu'à ce que la solution, de violette qu'elle était, ait passé au rouge avec forte fluorescence jaune. La plus grande partie du nouveau colorant cristallise. On précipite le reste par l'eau. On peut, dans l'exemple précédent, remplacer la nitrosodiéthylaniline par la diméthyl ou la méthyldiphénylamine.

STILBÈNE. — **Prépar. de l'ac. azostilbènedisulfonique par réduction de l'ac. dinitrosostilbène disulfonique** [*Leonhardt*] D. P. 96929, 16 avril 1893-26 mars 1898.

La préparation de cette mat. color. était obtenue par la réduction du composé dinitré: le perfectionnement consiste dans la réduction du composé dinitrosé à l'aide du sulfate ferreux en présence de soude caustique.

Ex.: 44 k. de dinitroso-stilbène disulfonate de Na sont dissous dans 2000 lit. d'eau bouillante et 110 k. de NaOH à 40° B., on y ajoute 111 k. 2 sulfate ferreux.

La réduction est très rapide, ce qui se reconnaît à la teinte rouge foncé que prend la solution: après peu de temps, l'oxydede fer se sépare, on filtre, neutralise par HCl et précipite le colorant par le sel.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Prépar. d'ac. disulfo de la série du vert malachite** [*Bayer*] D. P. 97106, 18 déc. 96-28 mars 98. Voy. B. F. 263999, *R. M. C.*, 1897, p. 198.

Prépar. d'ac. sulfoniques de la série du diphénylnaphtylméthane [*Bayer*] D. P. 97286. Add. D. P. 97106, 3 juin 97-9 avr. 98. Voy. B. F. 263999, *R. M. C.*, 1898, p. 126.

BENZÉINES. — **Prépar. de colorants acides rouges au moyen de métaaminophénols benzylés** [*Badische*] D. P. 97015, 20 fevr. 97-24 mars 98. Voy. B. F. 269821, *R. M. C.*, 1898, p. 127.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS (Cl. 8).

Procédé pour mercériser la fibre végétale à l'état tendu [*Thomas et Prévost*] D. P. 97664. Brevet additionnel au brevet principal 85564, 4 sept. 95-4 avril 98.

D'après les indications du brevet principal, on prévient le retrait en mercerisant les fibres à l'état tendu. Les inventeurs ont trouvé que l'on arrivait au même résultat — que le retrait soit dû à l'action des alcalis caustiques ou des acides concentrés — en mercerisant la fibre végétale, filés ou tissus, sans tension, à condition d'étirer jusqu'aux dimensions initiales la marchandise rétrécie par cette opération et encore imprégnée du liquide mercerisateur. Le lavage doit être effectué sous tension, tout comme dans le brevet principal, et le lavage est continué jusqu'à ce que la tension inhérente à la fibre ait disparu (1).

Procédé pour mercériser et pour laver les objets de bonneterie: bas, chaussettes, etc. [*Mommer et Cie, Barmen*] D. P. 95904, 1er janv. 97-16 déc. 97 (1).

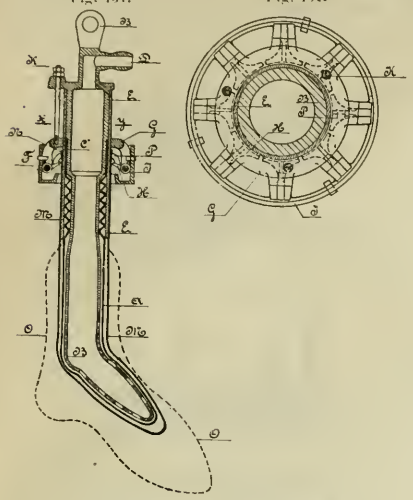
Le procédé consiste à rendre le traitement de ces objets plus uniforme au moyen d'un support en caoutchouc creux susceptible de se gonfler, et entouré d'un manchon rigide aux endroits où la marchandise ne doit pas se dilater.

Le support en caoutchouc creux A est passé sur une pièce métallique également creuse et fixée en C, qui porte le tube d'arrivée D du gaz ou de l'eau qui doivent provoquer le gonflement. Le caoutchouc est entouré à sa partie supérieure d'un manchon métallique muni d'une mordache F spéciale mobile

(1) Voy. l'article de A. Buntrock, *Les progrès réalisés dans le blanchiment, etc., en 1897* (*R. M. C.*, II, p. 222).

entre deux arrêts. Cette mordache est composée d'un anneau G sur lequel sont fixées 8 lamelles pen-

Fig. 131. Fig. 132.



dantes H munies de chevillettes P destinées à empêcher les lamelles de fixer le bas tant qu'elles glissent sur lui ; le bas descendant de plus en plus lors du gonflement, les lamelles le fixeront au moment où les chevillettes ne le touchent plus. L'appareil étant posé, la pointe du pied en l'air, les lamelles retombent en arrière ; on y passe le bas M traité préalablement à l'alcali et essoré, et on retourne le tout. En mettant sous pression, le caoutchouc se détendra d'abord aux plis à sa partie supérieure, le bas sera fixé au moment donné par la mordache et se dilatera ensuite avec le caoutchouc, jusqu'en *o*. Durant le gonflement, on arrose avec de l'eau, ce qui favorise la dilatation, puis on lave à fond avec de l'eau chaude. On enlève le bas mercerisé en retournant l'instrument et en retirant l'anneau qui fixe les lamelles (fig. 131 et 132).

Système d'appareils pour le traitement des tissus et des fibres textiles en l'absence de l'air [*Société Ed. Gesslersche Erben*] (D. P. 94882 du 21 sept. 95-30 oct. 97).

On commence par faire passer une certaine quantité d'eau du réservoir d'alimentation G (fig. 133) dans le récipient K qui porte un double fond HH permettant d'élever ou d'abaisser la température ; puis on aspire l'air en S^3 par une pompe pneumatique, tandis que le gaz indifférent arrive par S^4 ; K et le conduit R^7 seront ainsi privés d'air. Le bain de teinture ou d'imprégnation étant préparé en G, on y fait entrer le gaz par S^5 pendant que l'air déplacé s'échappe par L. Avant d'arriver dans K par R^7, le liquide passe par le filtre F^2 en G. L'agitateur W le mélange avec l'eau chauffée ou refroidie en K, les robinets indicateurs a^1 a^2 a^3 permettant de s'assurer si le bain présente la concentration voulue. Puis on

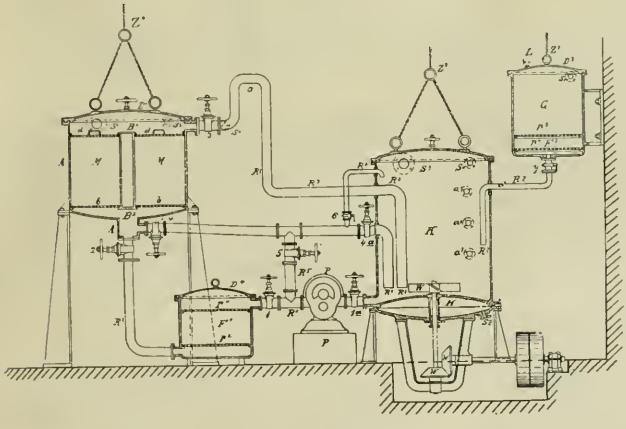


Fig. 133.

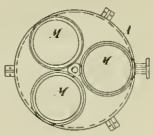


Fig. 134.

ferme le robinet en R et, pour obtenir une certaine pression dans K, on y fait arriver une nouvelle quantité de gaz par S^4. La cuve A renferme plusieurs récipients M (fig. 134) contenant la marchandise; ces récipients sont fermés aux deux extrémités par des plaques criblées *b* et *d*. On a eu soin de répéter pour A le même manège que pour K et G afin de n'y avoir que le gaz indifférent qui remplit également R^1, R^2, R^1 et R^5. On ouvre les robinets 1*a* et 3 et on met la pompe P en marche : le bain passe par R^1 et R^2 après avoir été filtré en F^1, il traverse la marchandise en M et ressort par R^1, la courbure en *o* ne lui permettant de sortir qu'après avoir rempli totalement A. La circulation continue entre K^1, P^1, F^1 et A se trouve ainsi établie en passant la marchandise de bas en haut; pour obtenir une circulation en sens inverse, il suffira de renverser la marche de la pompe P^1, de fermer les robinets 4*a*, 6 et 2 et d'ouvrir 4 et 5. Lorsque l'opération est terminée, on met A sous pression en aspirant en même temps le gaz en K ; les robinets convenables étant ouverts ou fermés, le bain repassera entiè-

rement en K et sera à l'abri de l'air pendant qu'on sortira la marchandise en M.

Conduit spécial pour la circulation continue du bain de teinture dans les appareils munis d'un monte-jus à air comprimé [*H. Illgen*] (D. P. 95357, 1er août 96-11 déc. 97).

Ce conduit renferme une soupape D fig. 135 maintenue dans sa position par un ressort, etc.; le bain de teinture étant mis en circulation, cette soupape s'ouvrira de bas en haut. Lorsqu'on fait agir en sens inverse la pression qui met le liquide en circulation, la résultante de ces deux pressions opposées sera nulle pour un instant, alors la soupape D se fermera d'elle-

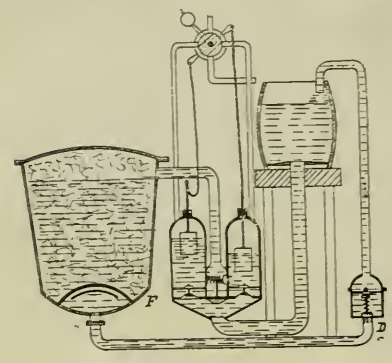


Fig. 135.

même et le liquide encore en mouvement éprouvera un refoulement, ce qui aura pour effet de soulever et de secouer la marchandise posée sur le fond criblé F. A partir de ce moment, la circulation du liquide en sens inverse s'établira sans difficulté. Le monte-jus à air comprimé (qui n'est pas revendiqué comme innovation, ainsi que l'appareil de teinture lui-même) est composé de deux corps de pompe renfermant chacun un flotteur attaché au robinet régulateur. Les corps de pompe sont remplis alternativement par le liquide en circulation, la marche étant telle que le robinet régulateur est tourné par le flotteur du corps de pompe vidé; alors l'air comprimé arrive dans le corps de pompe plein et refoulera le liquide dans la cuve à teindre.

La soupape D entre en jeu chaque fois que le robinet régulateur tourne et que la pression dans le sein du liquide faiblit à un moment donné: on obtiendra le refoulement désiré d'une façon très régulière, la marchandise en F est soulevée et secouée très souvent et sera dans les meilleures conditions pour se teindre uniformément.

Appareil pour la teinture en pièces caractérisé par un bain de teinture en circulation continue [*C. Mane*] (D. P. 95235, 14 avril 97-4 déc. 97).

A l'intérieur de la cuve proprement dite se trouve placée une seconde cuve qui a les mêmes parois latérales que la cuve principale. Le bain de teinture placé dans l'espace intermédiaire C (fig. 136) est chauffé par un serpentin à vapeur *e*. La paroi antérieure de la seconde cuve étant plus petite que les autres, le bain de teinture qui arrive dans l'espace intermédiaire en *w* passera en *f* où se trouve la marchandise. Un système de siphons *hh* aspire continuellement le liquide pour le déverser de nouveau dans l'espace intermédiaire. Cet appareil présente le grand avantage de ne pas exiger un bouillon aussi intense que les appareils en usage, et par

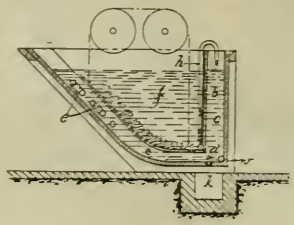


Fig. 136

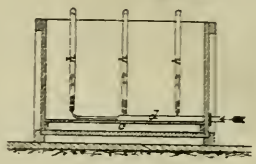


Fig. 137

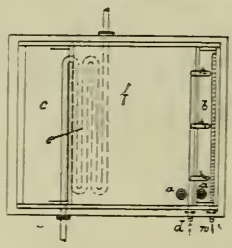


Fig. 138.

conséquent la marchandise ne se feutrera pas autant; par suite de la circulation continue, le bain est toujours très uniforme, et tranchera mieux. De plus, il n'est pas nécessaire de sortir la marchandise lorsqu'on ajoute le colorant, celui-ci étant dissous dans l'espace intermédiaire C (fig. 138).

Procédé pour imiter les tissus à couleurs variées, teints à l'état de filés au moyen de couleurs azoïques développées sur la fibre [*P. Dosne*] (D. P. 96017, 19 déc. 96-18 janv. 98).

Le procédé consiste à imprégner la chaîne qui doit servir à la fabrication du tissu en question avec l'un des composants nécessaires à la formation d'une couleur azoïque insoluble, tandis que l'autre composant est appliqué sur la fibre après tissage, soit par teinture, soit par impression.

Ex. I. On imprègne la chaîne avec une solution contenant 20 gr. de β-naphtolate de soude par litre; après tissage, on développe le dessin en rouge par un passage en paranitraniline diazotée, on teint ensuite la trame en jaune par la chrysophénine.

Ex. II. On imprègne l'une des chaînes avec l'α-naphtolate de soude pour obtenir un brun, une autre est préparée au β-naphtolate pour rouge, une troisième enfin est traitée par une solution de β-naphtolate contenant du sulfate de cuivre, ce qui donnera un noir brun, genre cachou; après tissage, on soumet à l'action d'une solution d'amino-azo-

benzène diazoté, et finalement on teint la trame en jaune par la chrysamine.

Ex. III. La chaîne étant imprégnée de β-naphtolate, on développe après tissage en rouge brun par l'α-naphtylamine diazotée; la trame est teinte en vert par le vert diamine.

Ex. IV. On imprègne la chaîne avec le β-naphtolate et on imprime une solution épaisse de benzidine diazotée ; après tissage on passe dans une solution de paranitraniline diazotée.

Ex. V. On peut de même traiter la chaîne par une solution de rouge azophore ou par la solution d'un autre composé diazoïque stable ; le dessin coloré est obtenu dans ce cas par un passage en β-naphtolate.

Ex. VI : On traite la chaîne comme dans l'exemple V par un ou plusieurs composés diazoïques stables, et, après tissage, on imprime par endroits du β-naphtolate ; on termine par un passage dans un autre développateur.

Procédé pour obtenir des effets de moiré sur tissus par mercerisation [*P. Dosne*] (D. P. 95482, 19 fév. 97-25 nov. 97).

Il faut que le tissu soit pourvu de rayures diversement colorées obtenues soit par impression, soit par tissage ; avant de merceriser, on imprime des rayures réserve de même largeur, en blanc ou colorées, le tissu étant dévié à droite et à gauche avant de passer entre les rouleaux d'impression, ce qui a pour effet de déplacer les rayures réserve d'une façon très irrégulière. Par un traitement ultérieur à la soude caustique, on obtiendra des effets de moiré sur les tissus ainsi préparés (1).

Procédé de fabrication des dissolutions concentrées de matières colorantes destinées à la préparation des couleurs d'impression, contenant des colorants basiques ou neutres [*C. H. Böhringer Sohne*] (D. P. 95828, 30 avril 96-8 janv. 98).

Revendications. — Préparation des solutions de couleurs destinées à la préparation des couleurs d'impression, consistant à préparer des solutions concentrées des colorants basiques ou neutres au moyen de l'acide lactique, ces colorants étant pris dans la classe des couleurs azoïques, du triphénylméthane, du diphénylnaphtylméthane, des thiazines et des azines.

Ex. 20 gr. d'induline sont dissous dans
80 gr. d'acide lactique à 50 %

la température étant maintenue à 80°-90° C.; on refroidit en agitant constamment le liquide et on y ajoute :

840 gr. d'épaississant d'adragante acidulé,
30 gr. de tannin et
30 gr. d'acide acétique.

Procédé de fixation sur tissus de couleurs opaques figurant des brochés [*Scheurer, Lauth et C°*] (D. P. 95900, 30 janv. 96-15 déc. 97).

Cette invention a pour but de figurer des effets de brochés sur tissus au moyens des blancs résultant de l'impression d'un molybdate ou d'un tungstate insoluble. A cet effet on imprime un tungstate ou un molybdate soluble comme *p* ; ex. : les sels de soude ; puis on passe le tissu imprimé dans la solution d'un sel métallique capable de former un précipité blanc insoluble du tungstate ou du molybdate correspondant, p. ex. du chlorure de baryum. Les parties imprimées ressortent sur le fond d'une façon tellement caractéristique que les tissus ainsi traités font tout à fait l'effet de brochés. Pour obtenir des dessins colorés on ajoute à la couleur d'impression des colorants organiques ou inorganiques.

C'est cet article que l'on a imité avec la viscose.

Production sur la fibre de couleurs grand teint pour laine [*Meister*] (D. P. 25942, 27 nov. 96-15 déc. 97. Add. à D. P. 22361).

Le brevet principal a pour objet la production sur la fibre même de couleurs brunes grand teint pour laine par l'oxydation des colorants azoïques dérivant des acides **1** amino **8** naphtolsulfoniques et de l'α-naphtylamine. Les colorants azoïques d'une constitution semblable obtenus par la copulation de l'α-naphtylamine avec les diazoïques dérivant des acides aminophénol sulfoniques ou amino-crésol sulfoniques contenant les groupes NH^2 et OH dans la position ortho, fournissent également par l'oxydation sur la fibre même, à l'aide de chromates ou de l'acide chromique, des couleurs brunes grand teint. Les colorants précédents, égalisant bien mieux que ceux du brevet principal, permettent d'obtenir de cette façon des nuances brun clair.

Procédé de fabrication d'articles rongés sur fond indigo [*Badische*] (D. P. 27593, 18 août 97-28 mars 98. Voir B. F. 270440 p.).

Production de nuances bleu foncé grand teint sur mordant mixte de chrome et de fer [*Rolffs et Cie*] (D. P. 27686, 29 juill. 96-4 avril 98).

On passe les tissus de coton après blanchiment dans une solution alcaline d'oxyde de chrome contenant environ 13, gr. 5 de Cr^2O^3 p. L; le chrome est fixé au bout de quelques heures de repos, puis on lave à fond, on sèche et l'on imprègne les pièces avec une solution contenant environ 13, gr. 5 de Fe^2O^3, ou la quantité équivalente de FeO p. L. Le fer étant fixé soit par un vaporisage, soit par l'action prolongée de l'air ou par un passage à l'alcali, on lave de nouveau avant de teindre ou bien, si l'on veut obtenir des dessins bleuis, on sèche et, après avoir imprimé un rongeant convenable, on vaporise, on lave et on passe finalement au bain de teinture. Avec le bleu d'alizarine brillant G, la prune pure, le bleu gallamine, la gallocyanine, les alizarines cyanines, etc., on obtient sur le mordant mixte des nuances bleu foncé grand teint remplaçant avantageusement l'indigo.

Ce qui caractérise surtout ce genre de mordançage, c'est qu'il est possible d'obtenir un bleu foncé avec des quantités de colorant qui seraient tout à fait insuffisantes pour ces mordants employés séparément.

(1) Voir l'article de M. Dosne, *Rev. gén. des Mat. col.*, 1897, p. 364.

BREVETS ANGLAIS

BREVETS ACCEPTÉS

PRODUITS CHIMIQUES. — MATIÈRES PREMIÈRES ORGANIQUES.

Prépar. d'aldéhyde benzoïque ortho-carboxylée et produits intermédiaires [*Monnet*] (E. P. 10183, 23 avril 97-19 mars 98). Voy. B. F. 271986, *R. M. C.*, 1898, p. 198.

Prépar. d'un nouveau produit pharmaceutique avec l'ac. salicylique et l'ac. gallique [*Bayer*] (E. P. 9898, 20 avril 97-19 mars 98).

Prépar. de l'ac. salicylacétique [*Riedel*] E. P. 11596, 10 mai 97-19 mars 98).

Perfectionn. à la production simultanée d'ortho et de para-nitrochlorobenzène purs [*Chemische Fabrik Griesheim*] (E. P. 2480, 31 janv.-26 mars 98). Voy. D. P. 97013, *R. M. C.*, 1898).

Prépar. d'un composé antiseptique formé de pyrogallol et d'oxyiodure de bismuth [*Hoffmann, La Roche et C°*] (E. P. 13993, 8 juin 97-2 avril 98).

Prépar. d'éthers de l'ac. *m.*-oxy-*p.*-aminobenzoïque [*Meister*] (E. P. 12179, 17 mai 97-2 avril 98).

On part de l'ac. *m.*-oxy-*p.*-nitrobenzoïque que l'on réduit, puis éthérifie ; on peut aussi préparer les éthers de l'ac. nitré, puis les réduire.

On réduit l'ac. *m.*-oxybenzoïque-*p.*-nitré en le chauffant avec HCl conc. et une fois et demi son poids de Sn. Le sel cristallise par refroidissement. On le purifie en dissolvant dans l'eau et reprécipitant par HCl. On obtient l'ac. oxyaminé par addition d'acétate de soude à la solution aqueuse du chlorhydrate (p. f. 216°). On éthérifie comme à l'ordinaire (alcool et ac. minéral). L'éther méthylique fond à 120° l'éthylique à 98°.

Les éthers éthylique (p. f. 84°) ou méthylique (p. f. 91°) de l'ac. *p.*-nitro-*o.*-oxybenzoïque se réduisent avec $HCl+SnCl^2$. (Ces produits sont, croyons-nous, employés comme anesthésiques locaux).

Prépar. d'acides sulfoniques du guaïacol et de la créosote [*Hoffmann, La Roche et C°*] (E. P. 14376, 14 juin 97-2 avril 98).

Tiemann et Koppe ont obtenu, par l'action de l'ac. sulfurique sur le guaïacol, un mélange de deux dérivés sulfonés (*Ber.*, **14**, 2019).

En sulfonant le guaïacol, cristallisé entre certaines limites de température, on peut obtenir à volonté l'un ou l'autre de ces acides purs. La créosote donne aussi deux acides sulfoniques, qui, comme ceux du premier produit, jouissent de certains avantages thérapeutiques sur les matières non sulfonées : ils sont presque sans odeur, ont un goût d'abord amer, puis agréable et doux ; ils n'ont pas d'action nuisible sur les muqueuses et se dissolvent facilement dans l'eau.

Ex. I : On sulfone 1 k. guaïacol avec 1 à 3 k. ac. sulfurique conc. à une température inférieure 70-80°. On isole le sel de Ba et prépare l'ac. libre par addition d'ac. sulfurique étendu à la solution de ce sel. Par évaporation, on obtient une masse sirupeuse. On l'emploie sous la forme de ses sels.

Ex. II : Mêmes proportions ; on sulfone à 150-160°. Les sels de l'ac. formé sont plus solubles que ceux de l'ac. précédent.

On peut sulfoner la créosote dans les mêmes conditions à 55-60° ou bien à 150-160°. Les solutions des sels et des ac. sulfoniques sont colorées. L'ac. libre formé à 55-60° n'est stable qu'en solution aqueuse.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Prépar. de composés tétrazo-azoïques et mat. col. dérivées** [*Kullmann et Rapp*] (E. P. 8994, 8 avril 97-19 mars 98).

On fait agir sur les tétrazoïques des *p.*-diamines une molécule du diazoïque d'un dérivé sulfonique, nitré, etc., d'une amine de la série du benzène ou du naphtalène. Les composés tétrazo-azoïques seraient de la forme

$$-N=N-R-N=N-R^1-N=N-$$

Ex. I : On verse la solution diazotée de 9 k. 2 de benzidine dans une solution de 8 k. 6 d'ac. *p.*-sulfanilique diazoté.

On neutralise l'ac. minéral libre avec de l'acétate de soude et combine le précipité brun formé avec deux mol. d'ac. naphtionique en sol. légèrement acide. La couleur teint le coton non mordancé en rouge d'Andrinople.

Ex. II : En employant 9 k. 2 de benzidine tétrazotée et comme diazoïque intermédiaire, 5 k. 4 de *m.*-phénylènediamine diazotée avec 3 k. 5 de nitrite et copulant d'abord avec 5 k. 4 de *m.*-phénylènediamine, puis 13 k. d'ac. γ-amidonaphtol sulfonique, on obtient un colorant peu soluble teignant le coton en violet brun (1).

Préparation de matière colorante bleue azoïque pour laine [*Bayer*] (E. P. 10605, 28 avril 97-2 avril 98).

Ce brevet est le correspondant du brevet français 266313 (*R. M. C.*, I, p. 327). Une erreur s'est glissée dans la rédaction du brevet français ; il faut lire : acide **1 : 8** aminonaphtol **3 : 6** disulfonique, au lieu de **1 : 4** aminonaphtol **3 : 6** disulfo.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MERCERISAGE. — **Méthode perfectionnée pour le mercerisage des filés de coton** [*Meister*] (E. P. 10784, 30 avril 97-26 mars 98).

Ce brevet est en partie identique à la E. P. 11313[97] publiée dans le dernier numéro de la *Revue*.

Il est relatif au mercerisage des filés sans tension et sans diminution de longueur, ce qui permet l'emploi de coton qui ne résisterait pas à la tension. On mercerise en présence de silicate ou d'aluminate de soude. La libre présente une augmentation de poids de 1 à 3 % que le lavage ne change pas. Dans les conditions les moins favorables, le rétrécissement n'est que moitié de celui observé sans les additions précédentes.

En ajoutant 5 % d'huile pour rouge, de savon ou de glycérine, etc., la libre conserve son toucher et son élasticité.

Ainsi, en mercerisant un écheveau de « Macco double » 2/60 (deux fils n° 60 tordus ensemble), long de 65 centimètres 1/2, dans de la soude à 28° B., sa longueur quand il est sec n'est plus que 54 centimètres.

Un écheveau mercerisé avec soude à 28° B. 100 p., verre soluble 41° B. 10 p., mesure finalement 61 centimètres et présente un lustre soyeux. Il suffit d'ailleurs d'étendre *très peu* l'écheveau pendant le séchage pour qu'il prenne ses dimensions primitives.

TEINTURE. — **Préparation d'un produit destiné à la teinture de la laine, etc.** [*Wendler*] (E. P. 10933, 3 mai 97-9 avril 98).

A 60 k. d'ac. sulfurique chauffé presque à l'ébullition, on ajoute 100 k. de Na^2SO^4 calciné et 15 k. d'ac. borique. On débite la masse refroidie.

Le borosulfate obtenu peut servir à la teinture de la laine (2).

Procédé pour chlorer la laine [*Meister*] (E. P. 11917, 13 mai 97-9 avril 98). Voy. *R. M. C.*, I, p. 403 ; B. F. 267004.

IMPRESSION. — **Perfectionnements à l'impression des couleurs basiques et phénoliques insolubles** [*Gassmann*] (E. C. 9392, 13 avril 97-26 mars 98). Voy. *R. M. C.*, I, p. 263 ; B. F. 265607.

(1) La formation de composés *tétrazoazoïques* par combinaison des diazoïques avec les tétrazos ne nous semble pas suffisamment établie pour être acceptée.
R. L.

(2) Ce produit ressemble à l'*égalisol* (voy. *Rev. gén. des Mat. col.*, 1898, p. 178).

Fig. 139.

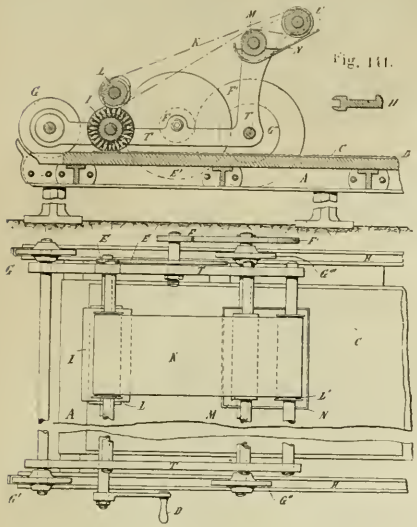


Fig. 141.

Fig. 140.

Fig. 142.

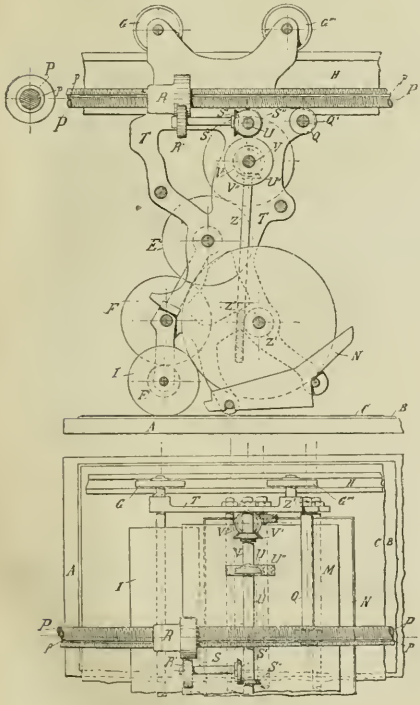


Fig. 143.

Perfectionn. à l'impression des tissus et aux moyens employés (*Gaetano Fratini* (E. P. 29225, 19 déc. 96-6 nov.-97).

D'après l'invention de ce brevet, on peut imprimer les deux côtés des tissus avec des dessins différents, ce qui n'est guère possible avec les procédés actuels où la pression des rouleaux force la couleur à pénétrer le tissu et fait apparaître le dessin sur l'envers du tissu.

L'appareil, représenté en section et en plan par les figures 139 et 140, se compose essentiellement d'un diaphragme perforé C, en métal (Zn), placé sur le tissu à imprimer B qui repose sur la table A. Au moyen de la manivelle D, la partie supérieure de l'appareil supportée par les roues G, G^1, G^2, G^3, mobiles sur les rails F, peut être animée d'un mouvement de va-et-vient. La brosse circulaire I tourne sur son axe en entrainant la bande sans fin K qui s'imprègne de couleur sur le rouleau M. Le mélange pour impression se fixe ainsi sous une pression relativement faible et l'impression est superficielle. Les figures 142 et 143 représentent une modification de l'appareil. Enfin, dans l'arrangement indiqué par les figures 144

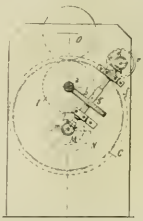


Fig. 144.

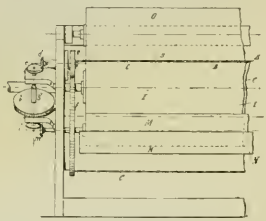


Fig. 145.

et 145, le procédé s'effectue d'une manière continue. La feuille C dans laquelle on a découpé le dessin à imprimer est roulée en cylindre à l'intérieur duquel on dispose la brosse et l'appareil qui l'alimente. Le tissu passe à la partie supérieure de ce cylindre creux sur lequel on l'appuie au moyen d'un rouleau plein O.

Perfectionnement relatif à la fixation de pigments ou poudres métalliques dans l'impression des tissus textiles au moyen de gélatine et d'aldéhyde formique (*Kay et Thornliebank C°* (D. P. 6112, 9 mars 97-8 janv. 98).

On imprime les pigments ZnO ou poudres métalliques avec un mélange renfermant de la gélatine, puis on utilise la propriété de l'aldéhyde formique de solidifier cette dernière pour fixer le pigment d'une manière permanente. Ex. : A 10 l. d'une solution de 10 k. de gélatine dans 30 l. d'eau on ajoute 10 l. d'épaississant à gomme adragante, et 14 k. de blanc de zinc. On imprime à 80° F, puis sèche. On foularde ensuite dans une solution de 2 % d'aldéhyde formique et sèche de nouveau. Au lieu de gélatine, on peut employer de la glu, de l'albumine ou de la caséine.

Perfectionn. aux machines pour l'impression du calicot [*Sackville et Swallow*] (E. P. 796, 12 janv.-20 nov. 97).

Cet appareil évite l'emploi de doubliers et prévient par conséquent les inconvénients qu'entraine leur entretien ; il se compose d'un rouleau A (fig. 146 et 148) dont l'arbre B est mobile. Le cylindre A est entouré d'une bande de caoutchouc vulcanisé E (fig. 146 et 147

qui remplace les doubliers; la surface de E est constamment lavée par un jet d'eau F, et une brosse G reliée à un excentrique H par g^1 g^2 g^3 g^4; à la suite se trouve un presseur-racle I qui retient les eaux de lavage de E et les déverse à l'une de ses extrémités. Le tissu à imprimer suit le chemin NO, passe

Fig. 147.

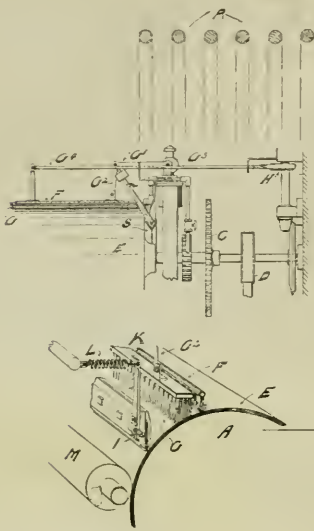


Fig. 146.

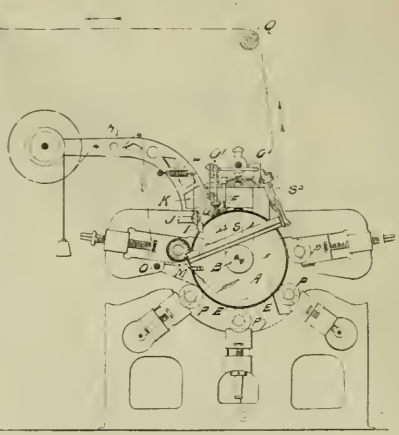


Fig. 148.

sur les rouleaux P où il s'imprime, puis est dirigé par Q dans les chambres à séchage, vaporisage, etc. La bande E est débarrassée de la couleur qui a traversé l'étoffe avant son contact avec le tissu à imprimer par le dispositif que nous avons décrit plus haut.

Fig. 149.

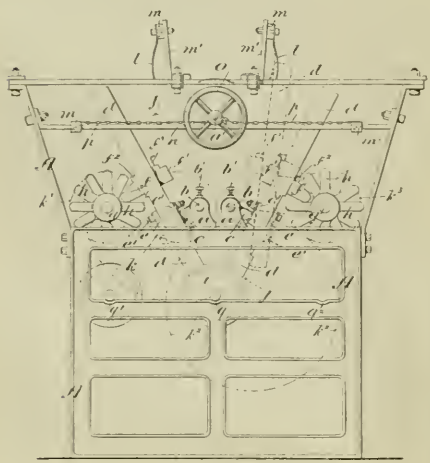


Fig. 150.

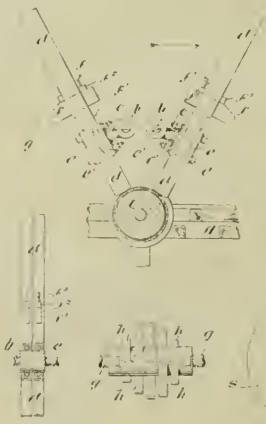


Fig. 151.

Fig. 152.

Fig. 153.

Fig. 154.

APPRÊTS. — **Perfectionn. aux machines à beetler pour le finissage des tissus textiles** (*Hunt*) (E. P. 3616, 11 fév.-11 déc. 97).

Les perfect. consistent à employer plusieurs rangées de tombeurs au lieu d'une seule. Ces frappeurs sont disposés sur des leviers et frappent le tissu sous

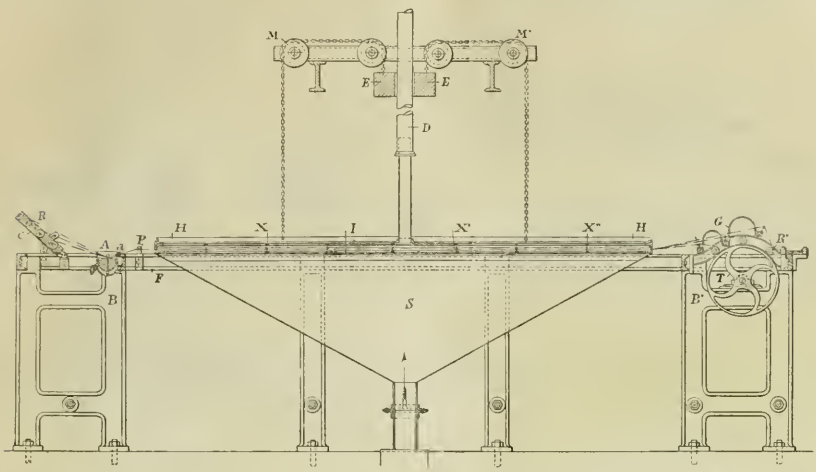
des angles différents. La figure 149 est l'élévation de la machine; la figure 150 est une coupe; la figure 152 représente les batteurs et la figure 151 les montre vus de l'intérieur. Sur le cadre A sont disposées les tiges *aa* qui supportent les arbres *bb* auxquels sont fixés de courts leviers *c*, un pour chaque beetler.

Les chocs sur le cylindre *i* sont accélérés par la disposition des ressorts *l* sur *mm*. On peut disposer les pièces de n'importe quelle manière, soit comme dans la figure 149 ou comme l'indique la figure 154.

Perfectionn. à la teinture et au finissage des fibres de coton et d'autres substances. [*Jacob*] (E. P. 23499, 22 oct. 96-2 oct. 97).

On évite les inconvénients (dureté des fibres, apparence métallique brillante) qui accompagnent

Fig. 155.



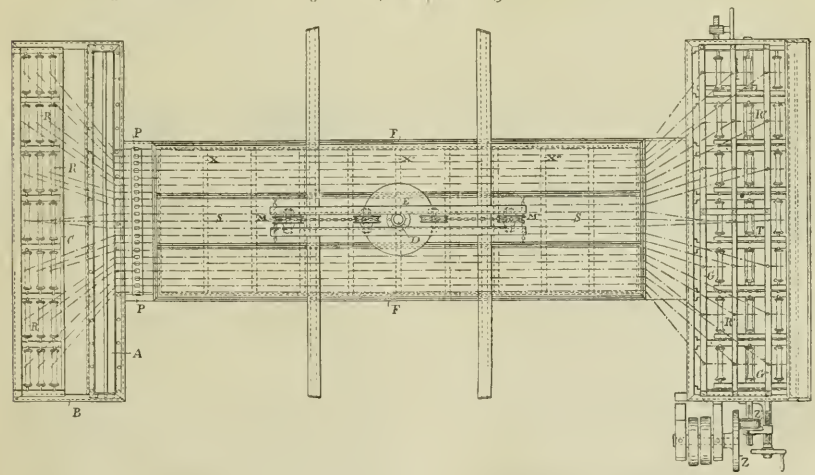


Fig. 156.

l'emploi des différentes substances dans l'apprêt des matières fibreuses par l'usage du *Haï-Thao* ou gélatine végétale, encore connu sous le nom de *gélose*. Le Haï-Thao communique aux fils sa souplesse; il joint aussi l'avantage de produire une apparence soyeuse. On a déjà tenté de l'employer, mais la difficulté avec laquelle il se sèche l'a fait abandonner.

On peut tourner cette difficulté en faisant usage d'une dissolution de gélose dans l'eau et la glycérine. Par ex. : on dissout 3 k. de gélose de bonne qualité dans 30 lit. d'eau bouillante additionnée de 30 lit. de glycérine 28° B.; on ajoute, avant le refroidissement, 200 gr. $ZnSO^4$ dissous dans un peu d'eau.

On met la solution dans l'appareil représenté en élévation et en plan par les figures 155 et 156. Il est formé de deux cadres BB' entre lesquels se trouve un séchoir S traversé par un courant d'air chaud

venant à la partie inférieure et s'échappant par D. Le plateau supérieur H peut se lever par l'action des contrepoids EE. Le plateau intermédiaire I est perforé et a pour but de répartir la chaleur. Les bobines R supportent le fil à traiter. Le fil qui peut être blanchi et teint, passe dans le réservoir A où se trouve la solution de gélose, chauffée à la vapeur d'eau. Les fils, séchés par leur passage en S, viennent s'enrouler sur les bobines R.

Perfectionn. aux appareils à apprêter, étendre, mordancer, etc., les tissus textiles (*Manuel Beck*) (E. P. 5350, 27 fév.-4 déc. 97).

L'appareil qui permet de mordancer, d'apprêter, de mercériser les tissus B sous tension, d'une manière continue, se compose d'un récipient A contenant l'apprêt ou le mélange pour mordancer ou lustrer. Il est situé dans le voisinage du cadre tendeur C.

Ce récipient est pourvu de rouleaux *aa* munis de

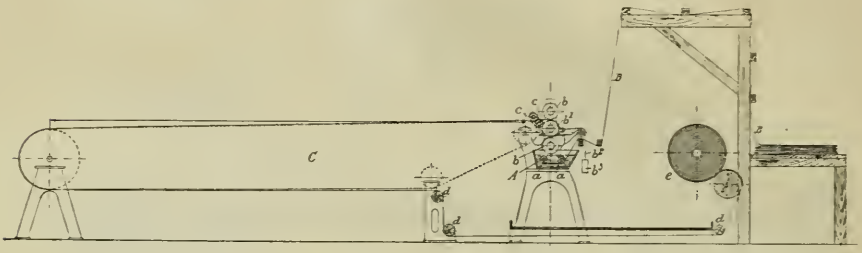


Fig. 157.

dents en carton. Dans le cas où le tissu est mercerisé, il traverse finalement une cuve contenant de l'eau ou des acides dilués.

La figure 157 représente une machine pour mordancer ou apprêter, étendre, puis sécher les tissus textiles. L'appareil de la figure 158 possède en outre

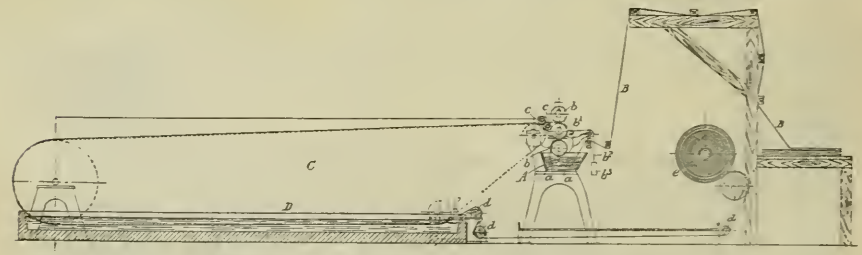


Fig. 158.

une cuve D pour laver le tissu mercerisé pendant qu'il est tendu sur le cadre C.

A la sortie du récipient A, les tissus exprimés entre les rouleaux *bb'* passent entre les deux rouleaux *cc* à surface rugueuse. Le tissu est alors pris par les pinces du cadre C sur lequel il se trouve tendu: ensuite, guidé par les rouleaux *dd*, il va s'enrouler sur *e*.

Méthode pour améliorer la couleur de la fibre de jute (*Ch. O'Brien et J. Shearer*) (E. P. 2960, 4 fév. 97-22 janv. 98).

Au lieu d'immerger les fibres brutes dans une solution acide diluée, comme dans (E. P. 20737/96 *R. M. C.*, I, p. 399) (1/300 de H^2SO^4, HCl, ac. oxalique), on les arrose avec ces solutions à un moment quelconque du traitement de la fibre. Pour 400 k. de jute, on emploie 64 k. d'acide.

Dans le brevet 2736 (2 fév. 97-22 janv. 98) (*J. Shearer*), on arrose les fibres de jute avec une solution diluée d'ac. phosphorique (1/500). On emploierait l'ac. phosphorique sous la forme ordinaire: dissout dans un agent quelconque, comme une huile minérale, etc. (!).

PAPIER. — **Perfectionn. aux machines à purifier la cellulose** (*Christian Wandel*) (E. P. 24352, 21 oct.-27 nov. 97).

Cette machine a pour objet de séparer et retenir les morceaux et autres impuretés dans la substance pâteuse à traiter.

Les figures 159, 160, 161, 162 sont les sections transversales et longitudinales de l'appareil. La figure 159 représente l'appareil qui est employé d'habitude. La nouvelle machine consiste en une cuve renfermant un cylindre perforé qui contient des lames *c* inclinées sur les rayons d'un angle de 30 à 40°; ces lames servent à aspirer la pâte dans le cylindre tamiseur, les nœuds étant arrêtés par le manteau. Les substances s'introduisent dans la cuve en *d* et sortent

du cylindre en *e* d'où elles s'écoulent par *f*. Les figures 163 et 164 indiquent deux sections de modèles de cylindres.

Fig. 159.

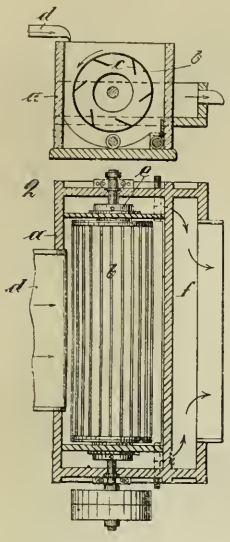


Fig. 160.

Fig. 161.

Fig. 163.

Fig. 162.

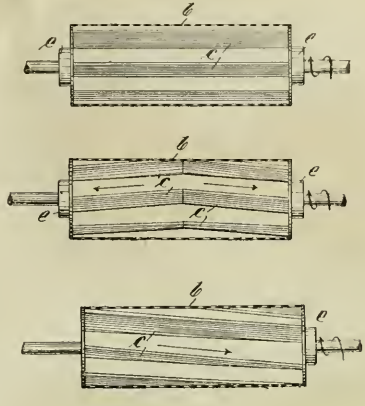


Fig. 164.

gées vers les ouvertures d'écoulement; aussi le nouvel appareil peut travailler plus rapidement.

BREVETS AUTRICHIENS

Procédé d'obtention de dessins colorés sur fond plus foncé [*E. Lohre et C. Barenther*] (Priv. Autr., 18 nov. 1897).

Cette invention permet de produire une foule d'effets nouveaux, par rapport aux procédés jusqu'ici connus pour l'obtention d'enlevages en couleurs sur fond teint. Elle repose sur ce principe qu'on ajoute, au bain de teinture, des colorants qui sont partiellement ou complètement stables vis-à-vis des rongeants employés. Les enlevages, blancs d'ordinaire, apparaissent donc ici colorés avec des colorants stables qui ne sont changés par les rongeants (qu'il faut choisir convenablement) que dans leur nuance ou leur intensité.

Pour l'exécution pratique du procédé, on teint avec les colorants convenant au but proposé, puis on applique les rongeants appropriés (par exemple au moyen de pinceaux, modèles, formes, patrons). Les tissus sont ensuite comme d'habitude vaporisés, et apprêtés. Les nuances des dessins peuvent naturellement aussi être encore modifiées, avant l'apprêt, par un traitement convenable.

Par ce fait que les colorants résistant aux rongeants ne sont pas incorporés au rongeant lui-même (comme pour l'indigo, les couleurs d'albumine et l'impression par enlevage analogue), mais au bain de teinture, le procédé acquiert un emploi beaucoup plus étendu, permettant d'établir des effets de couleurs nouveaux et variés.

Comme on le voit, l'arrangement des lames, qui, dans la machine ordinaire, sont parallèles à la génératrice du cylindre, est ici différent; elles sont diri-

Exemples : A) *Peluche de lin*, bleu mat, jaune mat.

Teint avec : 15 % sulfate de soude.
2 % soude.
Jaune albumine (se laissant difficilement ronger) et bleu marin de Linz (se laissant facilement ronger) et

Rongé avec : 30 % de solution d'acétate d'étain à 18° B.
3 % acétate de soude.
1 % acide citrique.
1 % sel d'étain.

On sèche, on vaporise pendant 10 minutes sans pression, et on rince.

B) *Flanelle de laine* (ton sur ton).

Teint avec : Rhodamine S (ne se laisse pas ronger) et rouge naphtol S (se laisse facilement ronger) en bain acide et

Rongé : comme A, mais avec
15 % d'acétate d'étain } de plus par l. de pâte
6 % de sel d'étain } d'impression.

C) *Peluche de lin* (olive vert, jaune ou ton sur ton).

Teint avec : Thioflavine S (qui se laisse difficilement ronger), noir bleu diamine E (se laisse facilement ronger) et

Rongé : Pour l'enlevage jaune, on se sert du rongeant indiqué en A; pour le premier enlevage, on emploie un rongeant contenant 10 % d'acétate d'étain en moins et pas de sel d'étain (par l. de pâte d'imp.). Ce dernier exemple fait mieux comprendre la production d'intensité de la couleur de fond.

D) *Peluche de lin*, vieux rouge (jaune brocart).

Teint avec : Curcumine S (se laisse difficilement ronger) et benzobrun GG (se laisse facilement ronger), benzobrun 5R (se laisse ronger en jaune), et

Rongé : comme A.

E) *Flanelle de laine* (vert foncé, vert clair).

Teint avec : Vert acide G (ne se laisse pas ronger) et indigo noir (se laisse facilement ronger), Intrassingelb (?) (se laisse facilement ronger), Apsaürebläu (?) (se laisse facilement ronger), et

Rongé : comme B.

F) *Peluche de coton*, vieil or (ton).

Teint avec : Curcumine S (se laisse difficilement ronger), orangé diframine (se laisse difficilement ronger), benzobrun GG (se laisse facilement ronger), benzo-olive (se laisse facilement ronger).

Rongé : comme A.

CHRONIQUE ET DIVERS

Suisse. Importation et exportation des matières colorantes pour 1897.

La *Statistique du commerce de la Suisse* nous fournit les données suivantes sur l'importation et l'exportation des extraits de matières colorantes et des couleurs dérivées du goudron, en 1897.

L'*importation des extraits* a été de 2739 q. m. pour une valeur de 260 640 fr., tandis qu'elle avait été en 1896 de 3389 q m. pour une valeur de 333 660 fr.; elle a donc diminué de 650 q. m. ou 73 020 fr. Quant à l'*exportation*, elle a été en 1897 de 7354 q. m. ou 608 708 fr., tandis qu'elle avait été en 1896 de 5285 q. m. ou 491 832 fr.; elle a donc augmenté de 2069 q. m. ou 116 876 fr. Sur cette somme, il a été exporté en Allemagne pour 163 767 fr., aux États-Unis pour 182 356 fr., en Grande-Bretagne pour 67 862 fr., en France pour 52 683 fr., etc. Quant à l'importation sur les 2739 q. m. entrés en Suisse en 1897, la France a fourni la plus grande quantité, soit 858 q. m.

L'*importation des couleurs dérivées du goudron* a été en 1897 de 2844 q. m. pour une valeur de 1 990 800 fr.; c'est l'Allemagne qui a introduit en Suisse la plus forte quantité, presque la totalité, soit 2704 q. m. En 1896, l'importation avait été de 2510 q. m. ou 1 882 500 fr., il y a donc augmentation de 334 q. m. ou 108 300 fr. L'*exportation* a été en 1897 de 27 452 q. m. ou 16 511 048 fr., tandis qu'elle avait été en 1896 de 23 956 q. m. ou 13 910 989 fr., la différence en faveur de 1897 est donc de 3496 q. m. ou 2 600 059 fr. C'est aux États-Unis que la Suisse exporte la plus grande quantité de matières colorantes artificielles; le chiffre d'exportation dans ce pays a atteint 3 463 881 fr.; viennent ensuite l'Allemagne avec 2 745 240 fr., la Grande-Bretagne avec 2 362 854 fr., la France avec 1 415 516 fr., puis la Russie, l'Autriche, l'Italie et les Indes britanniques qui en absorbent chacune pour environ 1.000.000 fr.

On voit par ces chiffres que le commerce d'exportation de la Suisse en couleurs dérivées du goudron continue à progresser d'une manière très marquée; cette progression en valeur serait encore plus sensible si les prix ne baissaient pas d'une manière continue; en effet, la valeur moyenne déclarée était en 1896 de 581 fr. les 100 kil., et elle n'est plus en 1897 que de 560 fr.; si nous remontons à cinq ans en arrière seulement, elle était en 1892 de 648 fr. F. R.

BIBLIOGRAPHIE

Par M. Émile BLONDEL, chimiste manufacturier.

Il est intéressant de constater que la littérature technologique en matière chimique tend à prendre de jour en jour un développement plus grand, et si certaines branches, comme celle des matières colorantes artificielles, ont pu se trouver un moment délaissées, d'importants ouvrages publiés récemment en France ont heureusement comblé cette lacune.

Le développement considérable de cette partie de la chimie fait accueillir avec satisfaction tout ce qui tend à répandre les connaissances techniques en la matière, et la traduction d'une œuvre étrangère ne peut, à ce titre, qu'être la bienvenue.

Tout en admettant qu'à notre époque les faciles relations et les nombreuses publications périodiques aient puissamment contribué à généraliser les méthodes, en unifiant un peu les moyens sur tous les points du globe, il n'en est pas moins vrai que, suivant la situation économique à tel ou tel point de vue, il peut, il doit même forcément exister de part et d'autre des divergences qui font l'originalité propre à tel ou tel pays.

Et, s'il est des industries assez étroitement liées dans un *modus vivendi* rigoureux, qui exclut ou restreint cette originalité que nous nous plaisons à rechercher, parce qu'elle nous semble la caractéristique de chacun dans le développement du sens pratique, il est permis d'avancer qu'aucune industrie, plus que la teinture, ne prête à cette diversité de méthodes, de moyens variés, convergeant vers un résultat final identique.

Le **Manuel pratique du Teinturier**, de MM. J. Hummel et F. Dommer (1), que nous avons examiné, ne revêt pas précisément ce caractère. C'est plutôt un ouvrage encyclopédique que technologique.

Sous un volume assez restreint, 550 pages, on y trouve condensés, mais sans beaucoup de développement, tout ce qui a trait au blanchiment et à la teinture du coton, de la laine et de la soie, avec la description sommaire de chacune de ces fibres.

L'exposé en est très clair, mais un peu concis, et si le cadre de cet ouvrage ne permettait pas de donner à la partie historique tout le développement qu'elle comporte dans d'autres, nous aurions souhaité que, dans l'énumération des méthodes qui y sont décrites, une indication permît au lecteur de se reporter aux sources originelles, ou tout au moins de connaître le nom de quelques savants qui, comme Schützenberger, ont libéralement livré à l'industrie des découvertes dont elle n'a pas épuisé le profit.

Le *Manuel pratique du Teinturier* se complète de quinze chapitres consacrés à la classification des matières colorantes artificielles. On y trouve, avec l'exposé rationnel de leur formation, leur formule de constitution d'après les plus récentes publications, et leur mode d'emploi pour les différentes fibres.

Cette partie de l'ouvrage est traitée avec un grand soin et un véritable sens méthodique.

En résumé, nous pensons que ce livre trouvera avantageusement sa place dans toutes les bibliothèques d'écoles spéciales et d'usines de teinture. Il constituera pour le praticien le plus modeste un *vade mecum* intéressant à compulser et à connaître. Et, à ce titre, les auteurs auront le mérite d'avoir contribué à vulgariser un enseignement malheureusement trop peu répandu.

CORRESPONDANCE

Au moment de mettre sous presse, nous recevons la lettre suivante :

Le 24 mai 1898.

Monsieur Lefèvre,
Directeur de la *Revue des Matières colorantes*.

Au sujet de votre article du mois dernier sur l'enseignement de la chimie en France, je me permets de vous rappeler que M. le professeur Friedel obtint, non sans difficultés, de créer une école à Paris, dans les anciens laboratoires de la Faculté des sciences, dont le programme correspond à celui que vous indiquez.

Puisque vous voulez bien vous occuper de ces questions, je vous serai obligé dans votre prochain article, de nous dire si cette école rendra des services à l'industrie chimique en France.

Agréez, Monsieur, mes cordiales salutations,

Un Abonné.

Nous répondrons à notre aimable correspondant dans un prochain numéro et nous en profiterons pour examiner la question de l'enseignement de la chimie industrielle en France.

L. L.

(1) Un volume in-16 de 550 pages, 80 figures dans le texte, 7 fr. 50. Librairie Bernard Tignol, 53 *bis*, quai des Grands-Augustins, Paris.

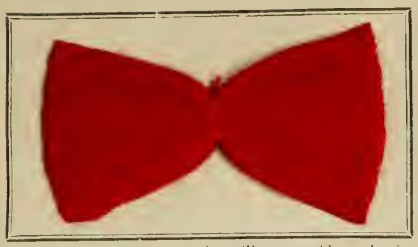
Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

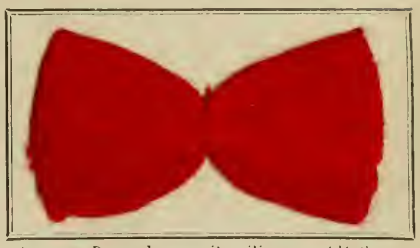
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 18. TOME II. 1er juin 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VI.

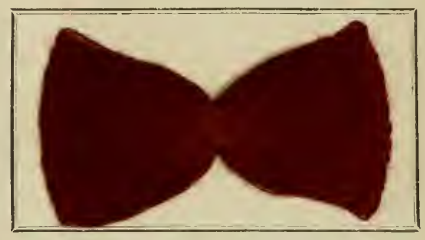


N° 37. — **Rouge de paranitraniline** procédé ordinaire avec 2 °/₀ β-naphtol.

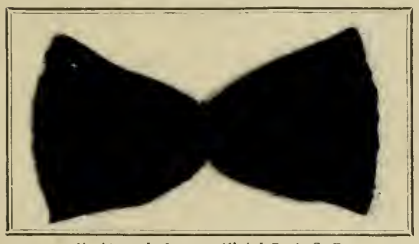


N° 38. — **Rouge de paranitraniline**, procédé Green avec 1 °/₀ β-naphtol.

N° 39. — **Brun Paramine C** (3,5 °/₀) *sur coton mercerisé* (*Claus et Rée*).

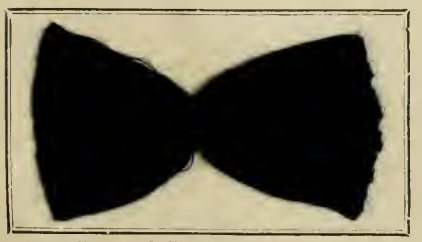


N° 40. — **Marron oxamine** (4 °/₀) (*Badische*) copulé sur fibre avec 1 °/₀ diazoparanitraniline.



N° 41. — **Indigo artificiel B. A. S. F.**

N° 42. — **Indigo B. A. S. F.** Traité une demi-heure à l'ébullition avec du savon à 5 gr. par litre.



N° 43. — **Indigo naturel des Indes.**

N° 44. — **Indigo naturel**, traité une demi-heure à l'ébullition avec du savon à 5 gr. par litre.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 19. — Tome II — 1er juillet 1898

L'ENSEIGNEMENT PRATIQUE EN GÉNÉRAL, ET EN PARTICULIER CELUI DE LA CHIMIE, DANS NOS UNIVERSITÉS

Par M. HALLER.

Mon cher directeur,

Dans un des derniers numéros de la *Revue* (1), vous appelez l'attention de vos lecteurs sur la nécessité qui s'impose d'organiser des écoles destinées à l'enseignement théorique et pratique de la chimie. Vous insistez à nouveau et avec beaucoup de force sur le rôle de plus en plus prépondérant que prend la science dans l'industrie, quelle que soit d'ailleurs la nature de cette industrie.

On ne saurait, en effet, trop revenir sur ces questions, car malgré la campagne qui se poursuit de toute part et à des points de vue divers dans cette voie, malgré les efforts produits, non seulement nous n'avons pas encore reconquis sur nos voisins l'avance légitime à laquelle nos traditions, et, ayons le courage de le dire, nos qualités, notre originalité natives permettent d'aspirer, mais notre enseignement dans ce qu'il devrait avoir de militant, d'inspirateur, de suggestif enfin, est encore loin d'égaler celui de nos concurrents les plus directs et les plus redoutables. J'ai exposé ailleurs avec toute la sincérité que comporte un pareil sujet (2) la conception qu'on se fait, en Allemagne, du haut enseignement et le rôle qu'il a joué dans le développement prodigieux qu'a pris son industrie, et, en particulier, son industrie chimique, dans ce dernier quart de siècle. Cette lettre a uniquement pour but de vous exposer mes idées personnelles sur cette question, d'indiquer les moyens qu'il y aurait lieu d'adopter pour les mettre en pratique, enfin de faire part à vos lecteurs des projets que nous avons formés et des résultats auxquels nous sommes déjà parvenus.

I

La prospérité de l'industrie d'un pays est liée à des causes multiples parmi lesquelles le caractère du peuple, ses aspirations, son régime, ses traditions et surtout ses conditions économiques tiennent une large part. Néanmoins, il faut reconnaître que partout l'instruction, le savoir, appliqués avec suite et d'une façon judicieuse sont, à l'heure présente, les facteurs indispensables de tout progrès. Le pays qui méconnaît l'importance de ces facteurs est exposé à voir péricliter son industrie à bref délai. Ce sont là des vérités courantes, banales même, sur lesquelles il n'est presque plus permis d'insister. Le problème se pose d'abord de savoir sous quelle forme il convient de faire pénétrer la science dans l'industrie. Est-ce en donnant à ceux qui sont destinés à la diriger une instruction purement pratique? Faut-il classer les industries et organiser autant d'enseignements distincts exactement appropriés à chacune d'elles? En un mot, convient-il de spécialiser outre mesure la jeunesse dès sa sortie de nos établissements d'enseignement secondaire? Et pour les chimistes en particulier, y a-t-il lieu de fonder des écoles exclusivement destinées à la teinture et à l'impression, à la métallurgie, à la céramique, à l'analyse, etc... ?

Ou bien ne vaut-il pas mieux borner la spécialisation à l'éducation d'ingénieurs mécaniciens, d'ingénieurs des mines, d'ingénieurs électriciens, de chimistes, etc. ?

Des raisons sérieuses militent sans doute en faveur de l'une et l'autre thèses, mais il nous semble que la première manière de voir n'aboutirait qu'à la formation d'esprits n'ayant point l'envergure et le savoir nécessaires pour faire progresser l'industrie qui les emploie.

Toute industrie, chimique ou autre, comporte, au point de vue du personnel, trois éléments : l'élément dirigeant, inspirateur; l'élément uniquement chargé d'appliquer avec discernement les formules toutes faites, le *contremaître*, et l'élément manœuvre, l'*ouvrier*.

L'élément dirigeant, l'état-major, doit se composer de l'ensemble des intelligences dont les efforts isolés sont en même temps coordonnés pour faire rendre à l'usine, de la manière la plus économique, son maximum, tant comme qualité que comme quantité. Le résultat à atteindre implique nécessairement un souci permanent de progrès et de perfectionnement.

Dans les conditions actuelles de l'industrie, cet état-major doit posséder, outre les connaissances pratiques spéciales à la branche exploitée, un fond très solide de savoir théorique, une réserve de science, dans laquelle chacun puise suivant les besoins du moment. C'est de lui que dépend, dans ce qu'elle

(1) *Rev. gén. des mat. color.*, 1898, p. 193.

(2) *L'Industrie chimique*, J.-B. Baillière et fils, Paris. — *Revue des sciences pures et appliquées*, 1894, p. 473.

peut avoir de durable, la prospérité de l'industrie. Des ingénieurs, des chimistes consommés et au sens pratique, des commerçants avisés, tels sont les principaux éléments qui feront prospérer une usine de produits chimiques quelle qu'elle soit, comme aussi une teinturerie et une impression.

Une conception élevée et raisonnée du principe de la division du travail est indispensable à celui qui a la tâche d'organiser un conseil appelé à diriger et à faire manœuvrer les multiples rouages d'une fabrique, d'un établissement quelconque.

Sans doute, le contremaître, le chef d'atelier, par les détails minutieux dans lesquels il est obligé d'entrer à toute heure du jour, par son contact permanent avec l'ouvrier, n'est pas une quantité négligeable. Son rôle est même très important, car c'est à lui qu'incombe la tâche d'appliquer avec intelligence et mesure les méthodes, les procédés de fabrication employés dans une usine, mais sa fonction se borne généralement à cela, et, à moins de rares exceptions, sa collaboration n'exige aucun esprit d'initiative.

Eu égard à la fonction bien distincte qui échoit, en particulier, au chimiste d'une part, et au contremaître d'autre part, l'origine, l'instruction de ces deux facteurs d'une industrie doivent aussi être différentes.

II

L'Angleterre a jusqu'à présent excellé dans l'art de former des chefs d'atelier, des *managers*, et le procédé qu'elle emploie ne ressemble en rien à celui usité dans l'industrie du continent, où d'ordinaire le contremaître est forgé à l'usine même et constitue un produit de sélection parmi les ouvriers. Depuis longtemps déjà, elle possède des écoles techniques et en particulier des écoles de teinture et d'impression où l'apprenti est initié graduellement à l'art si délicat de la teinture. Mais l'enseignement qu'il reçoit est purement pratique et limité aux notions indispensables à l'intelligence des principales réactions qui se produisent. Le peu de science qu'on lui inculque pourrait être appelé, si l'accouplement de ces deux mots ne jurait pas trop, de la *science empirique*. Elle lui suffit cependant, et lui permet de rendre les grands services qu'en attend l'industriel anglo-saxon, uniquement soucieux de produire beaucoup et à bon marché.

Une école du même genre et d'un degré un peu plus élevé existe depuis quelques années à Crefeld en Allemagne, et on a le projet d'en créer d'autres dont l'une à M. Gladbach.

Quant aux chimistes proprement dits, aux hommes pleins de savoir et rompus aux méthodes les plus délicates du laboratoire, malgré la campagne entreprise par les savants les plus autorisés de la Grande-Bretagne, il ne semble pas que les industriels en général comprennent la nécessité de s'en adjoindre (1). Aussi peut-on remarquer qu'en fait de découvertes, d'inventions ayant quelque rapport avec l'industrie, nos voisins d'outre-Manche sont assez pauvres et inférieurs, non seulement aux Allemands, mais encore à nous autres Français.

Comme on le sait, les choses se passent d'une manière toute différente en Allemagne.

En France, nous n'avons pas d'écoles techniques et, jusque dans ces dernières années, nous ne possédions pas d'enseignement spécialement organisé en vue de l'éducation du chimiste. Cette carrière n'existait d'ailleurs pas, et nos écoles spéciales de Paris avaient seules le privilège de doter nos industries des auxiliaires dont elles avaient besoin. L'enseignement encyclopédique qu'on y donne pourvoyait à tout, et le polytechnicien comme l'ingénieur de l'École centrale remplissait indifféremment les fonctions d'ingénieur, de constructeur, d'électricien, de chimiste, etc.

Cette conception de l'éducation, possible encore en 1830, ne saurait plus être mise en pratique de nos jours. Eu égard aux progrès gigantesques dont tous les compartiments du savoir ont été l'objet, étant données aussi les difficultés qu'on éprouve de connaître, d'approfondir et de suivre dans sa marche sans cesse ascendante un seul domaine de la science, il devient maintenant urgent de se spécialiser dès la sortie de nos lycées, dès l'âge de dix-sept à dix-huit ans (1). L'apprenti chimiste, par exemple, tout en se pénétrant des notions de mathématiques, de physique, de mécanique strictement nécessaires pour faciliter la compréhension des lois générales qui régissent la matière, approfondira surtout la chimie dans son acception la plus étendue et sans se préoccuper au début de ses applications. Il l'apprendra pour elle-même, en abordera toutes les difficultés au laboratoire, s'initiera aux principales méthodes qui nous permettent de remonter de l'effet à la cause, des phénomènes complexes aux lois qui y président, d'un corps composé à ses éléments et réciproquement. Une fois en possession de ce fond de connaissances, il peut se cantonner dans un compartiment de chimie appliquée et en effleurer le vaste domaine. Nous disons effleurer, car nous ne croyons pas que, dans un laboratoire quelconque, dût-il être le mieux organisé, on réussisse jamais à faire un praticien consommé, dans le sens que lui appliquent les familiers de la technique industrielle.

C'est là aussi l'opinion d'hommes éminents qui, nourris de science pure avant de se livrer à l'industrie, en reconnaissent toute la valeur, toute l'utilité. Au reproche que l'École de chimie de Mulhouse manquait son but, que ses élèves drainaient au dehors les procédés de fabrications propres à son industrie, que cette industrie s'en allait avec eux, etc., MM. Albert Scheurer et Eugène Jacquet répondent victorieusement : « Pour que de telles assertions eussent quelque valeur, il faudrait pouvoir les étayer sur autre chose que sur des mots : il faudrait que ceux qui les émettent fussent à même de juger du bagage qu'emportent nos élèves en sortant de l'École.

« Pensent-ils donc que cette chimie spéciale que l'on applique dans l'impression soit si simple qu'on puisse l'enseigner, à titre accessoire, en quelques leçons, quand il faut six ans d'un travail assidu pour former un bon coloriste? Pensent-ils qu'un élève — le premier — soit à même, après avoir terminé ses études, nous ne dirons pas d'installer, mais de conduire la plus simple des fabrications?...

« De telles idées excluent toute notion de ce que peut être une école. Le but de l'École est atteint

(1) Cette situation tend peu à peu à se modifier. Un certain nombre d'usines anglaises commencent à s'associer de vrais chimistes, des hommes de science, qu'elles n'hésitent pas à prendre en Allemagne et en France.

(1) La possibilité d'une spécialisation au sortir des établissements d'enseignement secondaire implique une réforme profonde de cet enseignement. Il nous est impossible d'aborder ce sujet si grave d'une façon incidente; il préoccupe bien des esprits et a été l'objet de bien des critiques. Voir en dernier lieu, dans *le Temps* du 6 juin 1898, la remarquable conférence de M. Jules Lemaître et dans *les Débats* les articles de M. A. Fouillée.

lorsqu'elle a mis l'élève à même d'embrasser l'une des carrières de son ressort, lorsqu'elle a fait pénétrer dans son esprit les lois générales qui régissent des phénomènes se rattachant à un groupe d'industries congénères. Son rôle se borne à développer chez lui des notions générales, à lui inculquer des méthodes raisonnées, à lui apprendre à quelles sources, à quels principes il doit s'adresser lorsqu'il se trouve en présence d'une difficulté, à le mettre à même de lire et de comprendre les ouvrages et les publications scientifiques.

« L'École a bien rempli sa tâche lorsqu'elle a réalisé ce programme, et, le voulût-elle, elle est impuissante à le dépasser. L'étude spéciale, approfondie d'une branche industrielle est inséparable de la pratique, ce sont les expériences personnelles qui fixent les idées, et la mémoire la plus extraordinaire ne suffirait pas à retenir la légion de menus faits qui constituent l'expérience... (1). »

L'autorité qui s'attache au nom des auteurs de ce rapport, la conception élevée qu'ils ont du rôle que la science doit exercer dans l'industrie, les contributions nombreuses et savantes que l'un d'eux, en particulier, ne cesse d'apporter à la technique des tissus imprimés, la prospérité indéniable et continue de l'Établissement au développement duquel il préside, nous dispensent d'insister plus longuement sur ce sujet.

III

L'enseignement des Écoles techniques spéciales, sur le modèle de celles d'Angleterre, aboutissant à la formation unique de *managers*, de *contremaîtres*, la création d'Écoles semblables ne saurait être préconisée pour le but que nous nous proposons. Dans quels Établissements existants ou à créer le futur praticien pourra-t-il alors puiser l'ensemble des connaissances propres à la carrière qu'il aura choisie?

En Allemagne, en Russie, en Suisse surtout, les Écoles polytechniques répondent à ce but. Les Universités belges, certaines Universités américaines se prêtent également, à des degrés divers, à la préparation d'hommes à la fois instruits et pratiques. Quelques Universités allemandes semblent aussi vouloir s'orienter dans cette voie, et ajouter des chaires de sciences appliquées aux chaires théoriques très nombreuses et variées qu'elles possèdent.

En France, c'est bien le but auquel visent nos grandes Écoles, mais, nous ne cessons de le répéter, l'enseignement encyclopédique, dégagé de toute notion pratique, de toute application, qu'on y professe, aboutit à faire des théoriciens incapables de rendre le moindre service à l'industrie, s'ils ne se résignent à se spécialiser et à compléter leur instruction dans une École pratique. Quant à nos Universités, elles sont dans une situation transitoire et cherchent une orientation. Trop nombreuses pour trouver, toutes, les ressources nécessaires, indispensables, à une réorganisation en harmonie avec nos besoins, beaucoup d'entre elles végètent, immobilisent du personnel, et absorbent, pour la plupart, inutilement et sans profit pour le pays et la science, de maigres crédits qui, par leur insuffisance même, deviennent improductifs.

Et cependant, c'*est dans nos Universités seules qu'il est pratiquement possible de trouver les éléments, les cadres indispensables à toute refonte de notre haut enseignement, sans engager des dépenses en disproportion avec nos ressources*. C'est même l'unique moyen, et aussi le plus efficace, de pallier dans une certaine mesure la lourde faute commise en instituant quinze Universités en France (1).

« Pour cela, il faut tout d'abord que les Universités, outre leurs devoirs généraux envers le pays, sachent qu'elles ont des devoirs particuliers envers la cité qui les porte et la région sur laquelle elles rayonnent...

« De plus, si la science est une et générale, il ne s'en fait pas partout les mêmes applications. Il n'y a qu'une chimie. On l'enseigne à Bordeaux et à Lyon, la même qu'à Paris; mais à Bordeaux, elle guérit la vigne et les vins; à Lyon, elle forme des chimistes pour les industries de l'agglomération lyonnaise (2). »

Enfin il n'est pas nécessaire, notre budget n'y suffirait d'ailleurs pas, que toutes les Universités développent au même degré tous les domaines du savoir et en étudient toutes les applications. On peut et on doit admettre que chacune d'elles possède des chaires magistrales pour chaque ordre de sciences, car la haute culture, l'étude de la science pour la science, devra toujours rester au premier rang de nos préoccupations.

Nos Universités ne seraient plus dignes de ce nom si elles s'interdisaient les hautes spéculations de la science désintéressée, si elles ne cherchaient pas à reculer les bornes du savoir, à augmenter notre patrimoine intellectuel, si elles se restreignaient enfin, comme beaucoup d'entre elles le font, à rester dans les mesquines limites d'un enseignement préparatoire à un examen.

Mais à côté de cette haute science, qui constituera les assises du savoir de l'étudiant, où il puisera sans cesse dans le cours de sa carrière d'homme agissant, on peut et on doit organiser aussi largement que possible un ou plusieurs enseignements pratiques. Dans telle Université, située au centre de l'industrie mécanique, ce sera la mécanique, dans telle autre ce sera l'électricité, ici ce sera la chimie avec ses applications à la métallurgie, à la teinture et à l'impression, là ce sera la chimie avec ses applications à l'agriculture et aux industries agricoles, etc... Rien ne s'oppose d'ailleurs à ce que plusieurs Universités se développent dans le même sens, si les besoins de l'industrie de la région qu'elles desservent s'y prêtent. L'essentiel est que toutes les branches de la science appliquée soient représentées en France et que le futur électricien, le futur mécanicien, le futur chimiste sachent où puiser le bagage de science, le capital de savoir théorique et pratique sur lequel, tout en cherchant à l'agrandir, ils vivront dans le cours de leur carrière. Une organisation semblable n'exigerait pas de dépenses hors de proportion avec nos ressources, d'autant plus qu'étant admis que chaque science est représentée dans l'Université au moins par une chaire, on pourrait coordonner l'enseignement des différentes branches du savoir de façon que celles, dont les applications pratiques ne sont pas représentées, concourent à fortifier, à compléter celles dont on développe les applications. Supposons, par exemple, qu'une Université se trouve dans un centre où l'industrie des constructions mé-

(1) Rapport présenté au nom du Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, sur les services rendus par l'École de chimie, par MM. Albert Scheurer et Eug. Jaquet (*Bull. Soc. indust. Mulhouse*, 1897, p. 30).

(1) Voir à ce sujet notre article, *Revue des sciences pures et appliquées*, du docteur L. Olivier, 1897, p. 226.

(2) Liard, *Universités et Facultés*, p. 212.

caniques prime toutes les autres industries. Tous les efforts doivent converger, dans ce cas, vers le développement de l'instruction théorique et pratique la plus utile, la plus efficace pour la formation d'ingénieurs constructeurs. Les mathématiques pures, la mécanique rationnelle et appliquée, la statique graphique, le dessin de machines, de vastes ateliers de mécanique avec instruments de mesure pour effectuer des essais de traction, de résistance des matériaux, etc., seront l'objet de soins particuliers de la part du corps enseignant. Mais il est difficile de concevoir qu'un ingénieur ignore, en physique, certaines questions concernant la thermodynamique, la chaleur, l'électricité et, en chimie, la métallurgie, les combustibles minéraux et organiques, les propriétés des métaux et des principaux sels. Or comme il est entendu que toutes les sciences seront représentées dans nos Universités, les maîtres, chargés d'enseigner la physique et la chimie, consacreront une partie de leurs leçons à en développer les chapitres spéciaux qui seront directement utiles à l'ingénieur qu'ils ont mission de former, l'autre partie devant toujours être réservée à la science élevée.

L'Université siège-t-elle dans une région où se trouvent des industries chimiques proprement dites ou des industries conneves ? On s'attachera alors à donner à l'enseignement de la chimie générale, de la chimie physique et des parties de la chimie appliquée qui font l'objet d'une exploitation, toute l'envergure qu'il comporte. De vastes laboratoires, munis de l'outillage nécessaire, seront destinés à mettre l'élève aux prises avec la matière, à l'étudier pour elle-même et aussi dans ses usages. Certaines parties de la chimie côtoyant très étroitement différents chapitres de la physique et de la minéralogie, l'enseignement de ces chapitres s'impose, mais il sera donné dans un esprit approprié à l'éducation que doit posséder tout chimiste. Nous en dirons autant de certaines questions de mécanique appliquée, que tout homme appelé à collaborer avec l'industrie est obligé de connaître.

Les deux exemples que nous venons de donner suffisent pour se faire une idée du parti qu'il convient de tirer des ressources intellectuelles et matérielles dont nous disposons. Au reproche que des esprits superficiels seront tentés de nous faire de nous engager dans une voie d'un utilitarisme trop direct, nous répondrons avec M. Le Châtelier [1] : « Avant de faire des membres de l'Institut et des fonctionnaires, l'enseignement doit avoir pour but de faire des Français capables de vivre et de produire. » Nous avons d'ailleurs suffisamment insisté sur l'importance qui revient à la science pure et sur les moyens de sauvegarder son développement, pour être à l'abri de ce reproche. Toute désintéressée qu'elle est dans l'esprit de ceux qui la cultivent, elle constituera toujours la source la plus féconde où l'on puisera pour faire de la bonne et fructueuse science appliquée. Nos Facultés deviendront donc, tout à la fois, des foyers de haute culture et des écoles d'application. Tout en acquérant les véritables attributions des Universités dans le sens le plus large du mot, elles rempliront en même temps et fort avantageusement le rôle qui échoit actuellement, en Allemagne, aux écoles polytechniques, sans qu'on ait à redouter cette rivalité qui divise à l'heure présente le haut enseignement chez nos voisins.

Par la variété et l'universalité des connaissances qu'on pourrait y acquérir, par la grande liberté d'esprit qui y régnerait, les Universités ainsi comprises auraient en outre l'avantage de permettre aux intelligences ouvertes, en quête de savoir, à celles qui n'entendent pas se continer dans les cadres étroits d'un programme, de trouver un complément à leur instruction générale, un aliment à leur curiosité, que cet aliment soit d'ordre scientifique, littéraire, juridique ou commercial. On ne saurait en dire autant des écoles spéciales, qu'elles soient françaises ou étrangères.

Réorganisées dans le sens que nous venons d'indiquer, nos Universités empêcheraient aussi l'éparpillement lamentable et manifeste de nos forces et de nos ressources, éparpillement qui risque encore de s'aggraver sous l'impulsion de sentiments les plus louables. Bien connues et surtout bien dotées sous tous les rapports, elles exiteraient la création d'écoles, de laboratoires isolés qui ne peuvent rendre de réels services qu'en étant puissamment soutenus et largement aménagés. Elles susciteraient enfin en leur faveur l'intérêt des nobles esprits, des cœurs généreux qui sont préoccupés, non seulement de l'avenir de notre industrie, mais encore de la grandeur de la France.

IV

La conception du double rôle qui incombe à l'Université n'est pas une simple fiction, elle est réalisable. Personne n'ignore les efforts qui ont été faits, et les résultats qui ont déjà été obtenus, dans une des branches du savoir les plus utiles et les plus fécondes en applications.

Depuis quelques années des laboratoires, des écoles et des instituts de chimie ont été créés à Paris, à Lyon, Lille, Nancy, etc., en vue de préparer des chimistes pour l'industrie. Partout l'enseignement, jadis purement oral, est complété par l'enseignement pratique. Dans tous ces laboratoires, l'élève s'exerce à étudier et à reproduire, expérimentalement, phénomènes et corps qui ont fait l'objet des dissertations du maître. On y fait en un mot de la chimie courante, fonds nécessaire, indispensable, du bagage scientifique du futur chimiste. Dans aucun d'eux on n'a, que nous sachions, jusqu'à présent, cherché à introduire une partie de la technique industrielle, comme la teinture, l'impression, la brasserie, la métallurgie, l'électrochimie, etc... D'une façon générale, l'enseignement de la chimie industrielle se borne à être oral et n'est complété que par des visites dans les usines.

Sans doute, l'initiation de l'étudiant avec la technique ne peut être que sommaire. Il ne saurait être question, comme nous l'avons dit plus haut, de faire des teinturiers, des coloristes consommés. L'unique but à atteindre, c'est de donner un aperçu des applications, d'en étudier les grandes lignes, d'en faire ressortir les principes scientifiques, les réactions sur lesquelles elles reposent. Ainsi documenté, le chimiste, en entrant dans une fabrique, sera moins emprunté, se mettra plus rapidement au courant des procédés en usage, saura les perfectionner, les rendre plus économiques et, s'il a de l'initiative, il ne tardera pas à marquer d'une empreinte originale les produits qu'il est chargé de fabriquer.

Pénétré de ces idées et témoin de l'action féconde qu'exerce depuis de longues années l'École de chimie de Mulhouse sur toute l'industrie de la région, témoin aussi de la situation prospère des industries chimiques allemandes et des causes de cette prospé-

(1) *Revue des sciences pures et appliquées*, 1895, p. 1[illegible].

rité, nous avons, dès 1879, formé le projet de faire créer, à la Faculté des sciences de Nancy, un institut chimique destiné à l'instruction à la fois théorique et pratique des jeunes gens qui veulent faire de la chimie leur carrière. Qu'il nous soit permis de faire ici un rapide historique de cette création, des agrandissements successifs qui l'ont suivie, de ceux qui sont en cours d'exécution et enfin de la part qu'y ont prise les pouvoirs publics, les industriels, les financiers et en général tous ceux qui ont à cœur le relèvement de notre industrie.

Accueillie d'abord avec quelque scepticisme, l'idée de cette création fit néanmoins son chemin, prit corps en 1883 à la suite d'un voyage de M. Dumont en Allemagne, et fut mise à exécution, grâce à M. Liard, son successeur à la direction de l'Enseignement supérieur.

500 000 francs furent consacrés à la construction de l'édifice, dont 250 000 francs donnés par le Ministère de l'instruction publique et 250 000 fournis par la ville de Nancy, les départements de Meurthe-et-Moselle et des Vosges. L'État accorda en outre une subvention de 100 000 francs pour le mobilier.

Terminés en 1890, nos laboratoires couvrent au rez-de-chaussée une superficie totale de 1327 m. carrés. Le premier est affecté à des laboratoires particuliers, à des salles de collection, à un amphithéâtre et à une bibliothèque. Au début, ils étaient aménagés de façon à recevoir 80 élèves; depuis l'institution du certificat d'études physiques, chimiques et naturelles, ils ont été agrandis et peuvent actuellement abriter 120 élèves, les 40 places nouvelles étant exclusivement réservées aux étudiants qui préparent le certificat préparatoire aux études médicales.

La première année, le nombre des élèves chimistes était de 6, il est actuellement de 72.

Jusqu'en 1892, la science appliquée n'était représentée que par des enseignements oraux et ne possédait pas de laboratoires spéciaux. Frappé de la nécessité dans laquelle se trouvaient les brasseurs de la région d'aller demander en Allemagne renseignements et analyses concernant leur industrie, notre collègue M. P. Petit, professeur de chimie agricole, entreprit la création d'un laboratoire destiné à l'étude des levures et à l'analyse des différentes matières premières concourant à la fabrication de la bière. Cette création fut bientôt suivie de celle d'une brasserie expérimentale, avec machines frigorifiques installées provisoirement dans les sous-sols de l'Institut chimique. Elle a eu pour effet l'organisation d'un enseignement pratique, d'une durée de trois mois, analogue à ceux qui fonctionnent à Berlin et à Munich, enseignement qui répond actuellement à un double but : il permet d'abord aux élèves chimistes qui ont fait un stage de cinq semestres à l'Institut chimique, et dont les aptitudes, le goût se portent vers l'industrie de la brasserie, d'en étudier de près et même d'en pratiquer les diverses opérations, de se familiariser avec les levures et en général avec tous les matériaux qui forment la base de cette industrie ; il permet en second lieu de fournir aux brasseurs proprement dits, entrés dans la technique sans préparation préalable, les éléments de science indispensables pour la conduite rationnelle de la fabrication.

Grâce au dévouement de M. Petit, le succès de cet enseignement s'affirma au point qu'il fallut créer un établissement distinct, contigu à l'Institut chimique, avec force motrice de 30 chevaux, et l'ensemble du matériel que comporte une petite brasserie modèle. La nouvelle *École de brasserie* fonctionne régulièrement depuis le mois de novembre 1897.

En même temps qu'on procédait à cette réorganisation, nous avons mis à exécution un projet caressé depuis longtemps : celui d'associer nos chefs d'usines, nos financiers, nos hommes d'affaires aux efforts que nous faisons depuis bientôt vingt ans pour établir une alliance plus complète, plus intime entre la science et l'industrie. Nous avons pensé que le moyen le plus efficace d'attirer l'attention sur le haut enseignement, c'est de montrer aux hommes éclairés et de bonne volonté les services que la science a rendus à l'industrie et ceux qu'elle est encore appelée à rendre ; c'est enfin de mettre au grand jour, de faire ressortir les avantages considérables que nos voisins ont acquis sur nous, grâce à la conception judicieuse qu'ils ont du rôle de cette science dans la vie pratique, et grâce aussi au pacte qu'ils ont conclu avec elle.

Notre action s'est d'abord dirigée sur les pouvoirs publics locaux qui, cette fois encore, nous ont témoigné toute leur bienveillance. L'enseignement des matières colorantes avec leurs principales applications à la teinture et à l'impression, donné gracieusement jusque-là, fut doté d'une subvention due à la libéralité éclairée de la municipalité de la ville de Nancy. Celui de la chimie physique et de l'électrochimie, professé dans les mêmes conditions par un de nos jeunes collègues, M. Muller, ne tarda pas à être subventionné, à son tour, par le conseil général de Meurthe-et-Moselle.

Il restait alors à trouver les ressources nécessaires pour la fondation de laboratoires spéciaux, munis d'un outillage approprié aux opérations particulières que comporte chacun de ces enseignements. Nous inspirant de la manière de faire des Universités américaines, nous n'avons pas hésité à faire un appel aux bonnes volontés, à nous adresser à la générosité du public. Notre appel a été entendu dès le début de notre campagne, et nous avons eu la bonne fortune de recevoir de MM. Solvay un don de 100 000 francs, et un autre de 10 000 francs, de M. Rogé, maître de forges à Pont-à-Mousson. Dans une conférence faite le 31 mars 1897 à la Société industrielle de l'Est (1), nous avons ensuite exposé nos projets ainsi que les arguments nombreux qui militent en faveur de la création de laboratoires de *Chimie physique, d'électro-chimie, et de teinture et d'impression, laboratoires dont il n'existe actuellement pas de représentant dans aucune Université française*. L'élan était donné (2) et, comme le montre la liste de nos donateurs qui figure à la suite de cet article, notre souscription se monte actuellement à environ 270 000 francs. Bien que la somme de **400 000 francs** que comporte la mise à exécution de notre projet ne soit pas atteinte, nous n'avons pas hésité à commencer les constructions sur des terrains voisins de l'Institut chimique actuel, que la ville nous a libéralement concédés, certain que nous sommes que de nouvelles donations

(1) *Revue industrielle de l'Est*, avril 1897, et *Actualités chimiques* (Carré et Naud, Paris), année 1897.

(2) Les heureux effets de notre innovation ne se sont pas fait attendre. Outre notre souscription, cette faite auprès des brasseurs pour trouver le complément de crédits indispensables pour terminer l'École de brasserie a donné 35 000 fr. D'autre part, tout récemment, MM. Solvay ont généreusement mis à la disposition de M. le doyen de la Faculté des sciences de Nancy une seconde somme de 100 000 fr., pour la création de laboratoires d'électricité industrielle.

nous permettront de mener notre œuvre à bonne fin.

Comme nous le disions dans une autre conférence que nous avons eu l'honneur de faire devant M. Boucher (1), ministre du commerce et de l'industrie : « La teinture et l'impression, l'électro-chimie et ses applications, ne sont pas les seuls sujets nouveaux que nous allons introduire dans notre enseignement.

« Le jour où nos laboratoires fonctionneront normalement, chacun dans la sphère de ses attributions, une fois que nos élèves pourront y reproduire par eux-mêmes les corps préparés et les résultats acquis par nos devanciers, notre intention est d'organiser systématiquement et sur une échelle plus étendue, la recherche, le travail productif, de façon à ouvrir à l'esprit de nos jeunes chimistes des horizons nouveaux. Apprendre avec conscience ce qui existe, ce qui est démontré, c'est bien; on devient ainsi un bon ouvrier, capable de remplir *avec fruit* sa tâche journalière. Mais tout homme d'initiative doit avoir des aspirations plus élevées. Il ne doit considérer sa mission comme accomplie que lorsqu'il aura apporté son contingent personnel à la somme des progrès réalisés dans le cours de son existence. Notre intention, nous le répétons, est donc d'initier nos jeunes gens qui montrent des aptitudes pour ces sortes de travaux, à des sujets originaux, non pas dans le puéril désir de leur conférer un grade de plus, d'en faire une nouvelle classe de mandarins, mais dans le but de développer leur personnalité, s'ils en ont une, et dans l'espoir qu'ils apporteront dans la carrière qui leur écherra ce même esprit de curiosité, ce même amour du progrès. Plus que jamais, notre industrie a besoin d'esprits créateurs qui à l'originalité joignent l'initiative, la volonté et la persévérance dans l'action. »

V

Les différents enseignements donnés à l'Institut chimique sont les suivants :

1) Chimie minérale, deux leçons par semaine; durée du cours : deux ans (2).

2) Chimie organique, deux leçons par semaine; durée du cours : deux ans.

3) Chimie physique, deux leçons par semaine; durée du cours : un an.

4) Electro-chimie, une leçon par semaine ; durée du cours : un an.

5) Chimie analytique, deux leçons par semaine; durée du cours : un an.

6) Chimie industrielle (3), deux leçons par semaine; durée du cours : deux ans.

7) Chimie agricole (4), deux leçons par semaine; durée du cours : deux ans.

8) Chimie des matières colorantes artificielles, une leçon par semaine; durée du cours : un an.

9) Teinture et impression, deux leçons par semaine; durée du cours : un an.

10) Cristallographie et minéralogie, une leçon par semaine ; durée du cours : un an.

11) Chimie minérale et organique élémentaire pour les étudiants qui préparent le certificat des sciences physiques, chimiques et naturelles, trois leçons par semaine ; durée du cours : un an.

Outre ces enseignements donnés à l'Établissement même, les élèves trouvent à la Faculté des sciences des cours de physique et de mécanique.

Le personnel enseignant comprend en 1898 : trois professeurs titulaires, dont un chargé de la direction de l'Établissement, et un autre de celle de l'École de brasserie, un professeur adjoint, deux maîtres de conférences, cinq chefs des travaux chimiques, qui prennent part à l'enseignement ; il y a en outre six préparateurs, un mécanicien et six garçons de laboratoire.

Le budget total de l'Institut chimique atteint, en 1898, environ 135 000 francs dont 67 000 sont affectés au personnel.

Les élèves chimistes versent une rétribution annuelle de 600 fr. payables par trimestre; moyennant quoi, l'établissement leur fournit les réactifs, la verrerie, les appareils et les produits nécessaires aux manipulations.

Des *bourses de l'État* peuvent être attribuées à des jeunes gens dont les moyens ne permettent pas de faire les frais de leurs études.

Les brasseurs sont tenus de verser 200 fr., pour la période de trois mois que comporte leur enseignement au laboratoire.

Chaque élève est en outre obligé de payer à l'Université des droits d'immatriculation et de bibliothèque qui s'élèvent annuellement à 30 francs.

Tous les cours énumérés plus haut se font à l'Établissement même et sont répartis pendant les trois années d'étude. En dehors des heures de cours, les élèves sont rigoureusement tenus de se livrer aux exercices pratiques dans leurs laboratoires respectifs. Ces laboratoires sont ouverts de huit heures à midi et de deux heures à six heures, sauf les jours de congé, dimanches et jours fériés. Chacun d'eux est sous la surveillance d'un professeur et est dirigé par un chef des travaux, assisté d'un préparateur quand le nombre des élèves l'exige. Le chef de laboratoire remet, toutes les semaines, un rapport au directeur sur le travail individuel et l'assiduité des élèves. Dans la délivrance des certificats et diplômes, il est spécialement tenu compte des notes obtenues dans le cours de l'année et du travail fourni par le candidat. L'élève est ainsi constamment tenu en haleine et n'est pas obsédé par l'idée des épreuves à subir à la fin de l'année ; d'autre part, l'aléa des examens est atténué dans une très grande mesure.

Les élèves ne peuvent passer d'une année à l'autre sans avoir subi un examen théorique et pratique. Au bout de la deuxième année, il leur est délivré un certificat attestant qu'ils ont fait des études de chimie générale (minérale, organique, analytique, physique) et de minéralogie.

Pendant la troisième année, l'étudiant a le droit de se spécialiser et de choisir parmi un certain nombre d'industries, qui font l'objet d'un enseignement à l'Institut chimique, celles pour lesquelles il désire avoir le diplôme de chimiste de l'Université de Nancy.

Dans le cours de cette année, il est soumis au même régime que précédemment et clôt ses études par son examen de diplôme.

Une quatrième et une cinquième année, s'il y a lieu, sont réservées aux jeunes gens qui, avant de quitter l'Université, désirent faire un travail personnel, original, en un mot une thèse.

Parmi les nombreux changements introduits dans nos Facultés depuis une vingtaine d'années, il en est

(1) *Revue industrielle de l'Est*, octobre 1897.

(2) L'année comprend les deux semestres d'hiver et d'été.

(3) Les questions traitées dans ce cours sont : la métallurgie du fer, les combustibles, la céramique, la verrerie, la fabrication des cyanures et des couleurs minérales.

(4) Ce cours comprend : la brasserie, la distillerie, la sucrerie, la féculerie, les analyses agricoles.

deux qui, à notre avis, seront pleins de conséquences heureuses pour la jeunesse d'abord, pour notre industrie ensuite, et enfin pour notre production nationale. Nous ne craignons même pas d'ajouter qu'une de ces innovations dépasse en importance toutes les mesures qu'on a prises dans ces derniers temps. Nous voulons parler de l'institution prochaine du *Doctorat d'Université*, grade analogue à celui que confèrent les Universités allemandes sous le nom de doctorat en philosophie. Sans doute les études, quelles qu'elles soient, ne doivent pas avoir comme but final la conquête d'un diplôme, d'un parchemin. Il n'en est pas moins certain que dans tous les pays du monde, les connaissances acquises sont sanctionnées par un titre ou un grade donnant plus ou moins droit à un mandarinat. En France, le grade de docteur ès sciences ne peut s'acquérir qu'à la suite de longues études préliminaires où seules la mémoire, les facultés d'assimilation entrent en jeu.

La préparation à nos licences et surtout à nos agrégations n'est, en effet, qu'un long gavage intellectuel pendant lequel les facultés inventives risquent de sombrer. A moins d'une constitution robuste, la plupart des malheureux soumis à ce régime deviennent fourbus et incapables de fournir ultérieurement tout travail personnel. Aussi les jeunes gens qui se livrent à des recherches originales, en vue d'acquérir le doctorat, sont-ils peu nombreux comparativement à ce qui se passe en Allemagne. Il n'y a en réalité que ceux qui désirent entrer dans l'enseignement qui osent affronter ces longues épreuves.

Chez nos voisins (1), le doctorat constitue un simple couronnement final des études universitaires; c'est un grade honorifique ne donnant droit à aucune fonction, mais dont la conquête a exigé, de la part du titulaire, un effort personnel, une incursion dans des domaines inexplorés. Il apprend ainsi à se rendre compte que le savoir humain n'est pas limité aux documents consignés dans les traités, ou aux matières exposées dans les leçons des maîtres. Permettre à la jeunesse universitaire française d'arriver à conquérir dans des conditions analogues un grade ne lui conférant aucun privilège, c'est l'engager à essayer de mordre l'inconnu, de faire œuvre originale. L'attrait qu'aura pour beaucoup de jeunes gens ce nouveau titre nous est un sûr garant du succès de l'innovation. Dans tous les cas, nous pouvons déclarer que dans nos laboratoires, il n'y a pas moins de cinq de nos élèves qui, dès cette année, ont entrepris des recherches en vue de l'obtention éventuelle du doctorat d'Université. La science française ne pourra que gagner à ce nouvel état de choses.

L'institution des certificats d'études supérieures, dont trois, choisis au gré de l'élève, lui confèrent le grade de licencié ès sciences, est également une innovation judicieuse (2). Elle permet, en effet, de concilier, dans une certaine mesure, la spécialisation des études avec le désir légitime des jeunes gens d'obtenir un grade de l'Etat les dispensant de deux années de service militaire.

(1) Qu'on ne s'y méprenne pas, nous l'avons déjà dit ailleurs, l'attrait que présentent les Universités allemandes pour les étrangers tient, sans doute, à la renommée de leurs maîtres, mais aussi à la facilité relative avec laquelle on y acquiert le grade de docteur en philosophie.

(2) L'idée première de ces certificats appartient tout entière à notre collègue et ami M. Blondlot qui, dès 1895, l'a développée au sein de la Faculté, laquelle l'a adoptée à l'unanimité.

A l'Institut chimique de Nancy, les cours et les travaux pratiques sont organisés pour que l'élève puisse acquérir progressivement, sans préoccupation de l'examen, le certificat de chimie générale à la fin de la deuxième année. Les épreuves écrites et orales de ce certificat se confondent avec celles de l'examen de passage. Tout candidat ayant subi avec succès ce dernier a droit à un tiers de licence, s'il a pris, au préalable, les inscriptions nécessaires à l'Université. Nous en dirons autant du certificat de chimie appliquée qui s'obtient à la fin de la troisième année, et dont les examens, hormis les épreuves pratiques, coïncident, tout en étant moins difficiles, avec ceux qui donnent droit au diplôme de chimiste.

Quant au troisième certificat qui est indispensable pour avoir la licence, nos jeunes gens préparent indifféremment soit celui de physique, soit celui de minéralogie ou celui de géologie.

Ajoutons enfin que, sur la proposition du corps des professeurs de l'Institut chimique, la dispense du baccalauréat est accordée, par le ministre, aux élèves non bacheliers qui, dans le cours de leurs études à l'Établissement, témoignent d'une réelle intelligence et de véritables aptitudes pour la science.

Comme on le voit, l'idée directrice, dominante, celle qui prélude en réalité au fonctionnement de notre École, est d'inciter la jeunesse à prendre goût à la science, d'atténuer par des exercices pratiques, qu'au début on rend aussi attrayants que possible, l'aridité des leçons purement théoriques, de la soustraire, autant que possible, à la préoccupation obsédante de l'examen, en ayant soin de tenir compte des aptitudes, du goût et du zèle qu'elle a montrés dans le cours de ses travaux au laboratoire, de permettre, en un mot, à l'intelligence de s'épanouir sainement et sans contrainte, de façon à aboutir à la formation d'hommes pensants et agissants.

Dans cet article, nous avons, en résumé, essayé de montrer :

1° Que le système des écoles purement techniques, appropriées à une branche unique de la science appliquée, a pour effet de ne produire que des contremaîtres, à moins que l'instruction qu'on y donne, et alors elle deviendrait très onéreuse, ne présente la hauteur et l'ampleur de celle qu'on trouve dans les Universités, à moins aussi que ces établissements ne constituent des Écoles supérieures de science appliquée, et ne soient alors ouverts qu'aux jeunes gens munis amplement du savoir théorique nécessaire pour saisir avec fruit l'enseignement qu'on y propose;

2° Que telles qu'elles existent actuellement en Angleterre et en Allemagne, ces écoles, bonnes en soi, quand il ne s'agit de faire que des contremaîtres, sont insuffisantes pour former des hommes chargés de diriger, d'inspirer et de perfectionner l'industrie à laquelle ils se destinent;

3° Que dans l'état actuel des choses, il y a lieu d'organiser dans nos Universités françaises des enseignements de sciences appliquées avec laboratoires et ateliers puissamment outillés, tout en ayant soin de sauvegarder les intérêts de la science pure, en la maintenant au premier rang de nos préoccupations;

4° Que, dans notre modeste sphère de chimistes, nous avons cherché à réaliser ce programme, et que les résultats déjà obtenus nous ont concilié la faveur d'industriels, de financiers et de commerçants qui se sont intéressés et continueront à s'intéresser à l'œuvre que nous poursuivons.

Liste des donations faites à l'Université de Nancy

en vue de la création de laboratoires de chimie-physique, d'électro-chimie et de teinture et impression.

MM.	
Banque d'Alsace-Lorraine (Nancy)	1.000
Banque Lévy, Mees et Cie (Nancy)	1.000
Banque Renauld (Nancy)	1.000
Berger-Levrault et Cie (Nancy)	1.000
Bichelberger, E. Champon et Cie (Étival)	1.000
Boeringer et Guth (Épinal)	2.000
Cartiec-Bresson (Celles-sur-Plaine)	1.000
Civet-Crouet, Gauthier et Cie (Euville)	500
Chauny, Saint-Gobain et Cirey	20.000
Chrétien (Saint-Dié)	1.000
Compagnie du Gaz (Nancy)	10.000
Compagnie générale française des tramways	1.000
Compagnie parisienne des couleurs d'aniline	2.000
Constantin (Nancy)	100
Crédit Lyonnais (Nancy)	1.000
Cristalleries de Baccarat	10.000
De Dietrich et Cie à Lunéville	10.000
Eck (Malmerspach, Alsace)	300
Emmanuel Lang (Les fils d') (Nancy)	2.000
Fenal frères (Pexonne)	1.000
Fenal (Théophile) (Badonviller)	1.000
Ferry-Curique et Cie (Micheville)	3.000
Fisson et Cie (Xeuilley)	1.000
Freund-Deschamps (Vieux-Jeand'heurs)	1.000
France Lanord et Bichaton (Nancy)	3.000
Géliot et ses fils (Plainfaing)	2.000
Grosdidier (Commercy), 1re souscription	1.000
— — 2e souscription	1.000
Gros, Roman et Cie (Vesserling)	1.000
Huebner (Albert), à Moscou	1.000
Isay, Bechmann, Zeller et Cie (Blamont)	1.000
Keller et Guérin (Lunéville)	4.000
Lederlin et Cie (Thaon)	10.000
Luc (Nancy)	2.000
Manufacture lyonnaise de matières colorantes	2.000
Mazerand (Cirey)	2.000
Poirrier et Dalsace (Saint-Denis)	5.000
Pottecher et Cie (Bussang)	1.000
Raty (Saulnes)	1.000
Rogé (Pont-à-Mousson)	10.000
Rousselot (Nancy)	400
Rousselot et Michel (Nancy)	100
De Saintignon et Cie (Longwy)	1.000
Scheurer (Albert) (Thann)	1.000
Schwartz, Antuzewicz et Cie (Remiremont)	1.000
Société anonyme de Vezin-Aulnoy (Maxéville)	5.000
Société anonyme des forges de la Providence (Rehon)	500
Société des hauts fourneaux de la Chiers	1.000
Société des forges et aciéries de l'Est	5.000
Société Demachy, Sellière et Cie (Pierrepont)	500
Société des aciéries de Longwy	3 000
Société Générale (Nancy)	1.000
Société Marchéville-Daguin (Varangéville)	2.000
Société métallurgique de Gorcy	1.000
Société Nancéienne	1.000
Solvay et Cie (Dombasle), 1re souscription	100.000
Stalars (Lille)	5.000
Verreries de Portieux et Valérysthal	10.000
Vincent Ponnier et Cie (Senones)	5.000
Wendel (Hayange)	5.000
Zundel (Émile) (Moscou)	1.000
Total au 28 juin 1898	269.400

Outre cette somme, M. Haller a reçu environ 450 kil. de fils de cuivre, d'une valeur d'environ 1 500 fr., que la Compagnie des Établissements Lazard Weiller, de Paris, lui a offert gracieusement pour les nouveaux laboratoires.

A. Haller, correspondant de l'Institut,
Directeur de l'Institut chimique de Nancy.

* * *

L'importance de l'organisation de l'enseignement technique de la chimie me paraît si grande que j'ai cru devoir donner la première place à la très intéressante communication de M. Haller. Je suis d'accord avec lui sur les points fondamentaux de sa thèse, je m'en sépare seulement sur quelques détails qui n'ont d'ailleurs qu'une importance secondaire devant les brillants résultats acquis par l'Institut chimique de Nancy.

Ces jours derniers, en revenant d'un voyage d'études en Belgique et en Allemagne, fait précisément dans le but de voir ce qui se fait à l'étranger pour l'enseignement technique industriel, j'ai visité en détail l'Institut chimique de Nancy, posé à notre frontière de l'Est comme une sentinelle vigilante : j'en ai éprouvé une vive satisfaction.

En effet, par ses belles installations, ses grands laboratoires où l'air et la lumière ne sont pas ménagés, sa bibliothèque, ses collections et avant tout par son enseignement solide, l'Institut chimique de Nancy ne le cède en rien aux laboratoires des Universités allemandes. C'est là une constatation agréable quand on vient de visiter ces magnifiques établissements pour lesquels nos voisins dépensent sans compter des centaines de mille francs. Mais ce qui m'a encore plus frappé c'est le courage, la volonté, le *désintéressement* dont a fait preuve M. Haller, pour fonder et développer son œuvre si remarquable. Il a droit à la reconnaissance du pays, et il faut le dire bien hautement, car un tel dévouement, sans autre récompense que la satisfaction du devoir accompli, est aussi rare que méritant.

Je reviendrai sur toutes ces questions dans l'étude d'ensemble que je prépare sur l'enseignement technique de la chimie, et je dirai, dussé-je attirer sur moi toutes sortes de récriminations, pourquoi, malgré les sommes considérables d'argent et de bonne volonté que nous dépensons en France pour l'enseignement de la chimie scientifique et industrielle, nous obtenons d'aussi piètres résultats, à part quelques exceptions heureuses comme celle de l'Institut chimique de Nancy. L. L.

* * *

Dans *l'Industrie textile* du 15 juin, M. l'abbé Vassart, directeur de l'Institut technique roubaisien, revient sur les différents articles que j'ai consacrés à l'Enseignement technique de la chimie appliquée particulièrement à la teinture et à l'impression. Je remercie M. l'abbé Vassart de la façon trop élogieuse dont il parle de moi, et je suis heureux de dire hautement le bien que je pense de son Institut dû à l'initiative privée, encore qu'il ne réponde pas entièrement, selon moi, à ce que doit être une École dont le but est de faire des chimistes industriels. Mais sur ces questions, chacun a son avis. Avant tout, il faut rendre justice aux efforts de ceux qui consacrent leur temps, leur savoir et leur

argent à former des hommes utiles à leur pays. Sous ce rapport, il n'y a que des éloges à adresser à M. l'abbé Vassart ; l'occasion se présentait de le dire, je l'ai saisie avec empressement. L. L.

LE CHIMISTE COLORISTE ET INDUSTRIEL DEVANT LA LOI MILITAIRE FRANÇAISE

Par M. Émile BLONDEL.

Notre désir est d'appeler l'attention des pouvoirs publics sur une profession, que, dans les dispositions additionnelles de la loi du 15 juillet 1889, le Conseil d'État semble avoir complètement oubliée.

Nous la signalons, parce qu'elle touche de près aux industries de la teinture et de l'impression. D'autres lacunes peuvent exister, qui ont le même inconvénient d'enrayer le développement de certaines professions, qu'à bon droit on s'étonne de voir aux mains d'étrangers.

Nous ne voulons pas douter que le législateur, en supprimant le volontariat d'un an, ait été guidé par un sentiment égalitaire, disons même démocratique.

Il est cependant aisé de reconnaître que les dispositions qui ont été adoptées dans la nouvelle loi pour exonérer un certain nombre de citoyens de deux années de service militaire ne constituent en général rien moins qu'une classe de privilégiés aux dépens de l'État, qui a simplement perdu les 1500 fr. que lui versait, sous l'ancienne loi, le conditionnel.

Au point de vue égalitaire, avec l'ancienne loi, les jeunes gens dont les familles ne pouvaient s'imposer les lourdes charges d'une instruction complète, et qui, cependant, avaient pu recevoir avec profit une bonne instruction primaire, complétée de la culture des sciences diverses que les grandes villes mettent gratuitement à la portée de tous, ces jeunes gens, pourvus à vingt ans d'une aptitude commerciale ou industrielle suffisante, se trouvaient placés au même rang que les plus favorisés de la fortune, pour lesquels le droit, la médecine et d'autres hautes écoles n'ont point d'obstacle matériel.

Si pour quelques-uns, les 1 500 fr. étaient un empêchement, des bourses largement réparties leur venaient en aide. Combien même par leur mérite personnel déjà suffisamment éprouvé, trouvaient à différents titres la fameuse somme à leur disposition.

C'était, il nous semble, l'égalité, tout au moins devant la faveur, réservée à des sujets ayant fait leurs preuves.

La loi nouvelle, en supprimant l'examen que je me permettrai d'appeler démocratique, n'a plus retenu ses faveurs, à part quelques boursiers, que pour ceux qui peuvent jusqu'à vingt ou vingt-cinq ans donner exclusivement leur temps à l'étude chèrement payée.

Nous voulons montrer combien ce système est imbu d'inégalité, nous pourrions même aller plus loin, et exposer combien de désillusions il prépare, que de déclassés il crée en détournant de la vie pratique, à la faveur de certaines écoles, des milliers de jeunes gens qui, pour se dispenser de deux années de service militaire, s'éloignent de leurs goûts, de leurs aptitudes, de leurs besoins surtout (1).

Ce sont ces critiques qui ont inspiré au législateur une diversion dans la voie du favoritisme en ajoutant, aux favorisés, la classe des ouvriers d'art.

C'est ainsi que des menuisiers, des forgerons, des ajusteurs, des horlogers, des dessinateurs, etc., etc., obtiennent, après examen professionnel, l'exemption de deux années de service militaire.

Ainsi l'État, par la voie législative du Conseil d'État, a homologué un certain nombre de professions d'art officiel hors desquelles il n'est pas de salut, nous voulons dire de dispense.

Il s'ensuit que dans un même établissement, une fabrique d'indienne, par exemple, deux collaborateurs dont nous n'avons pas à discuter ici le mérite relatif, le chimiste et le dessinateur, se trouvent au point de vue militaire traités tout différemment.

Nous n'entreprendrons pas de rechercher toutes les lacunes du même genre, craignant nous-même de faire des omissions.

Nous nous bornerons à examiner devant la loi la situation d'une seule profession que nous estimons profession d'art : l'art chimique, et, à défaut d'assimilation étymologique, nous dirons simplement que l'ayant étudié, cet art, au Conservatoire des Arts et Métiers, nous nous étonnons, avec quelque vraisemblance, de ne point voir énumérée, parmi tant d'autres, la profession qui en découle.

On nous objectera peut-être que certaines écoles qui confèrent des diplômes spéciaux s'offrent aux jeunes gens qui poursuivent cette carrière.

Elles sont peu nombreuses et moins spéciales encore.

Pour l'industrie régionale que nous voulons particulièrement défendre, la France peut revendiquer le mérite d'avoir créé celle qui a donné les meilleurs résultats, il nous a malheureusement fallu la perdre avec nos chères provinces, l'Alsace et la Lorraine : nous avons nommé Mulhouse.

Ces écoles ne rentrent-elles pas elles-mêmes dans le cadre de ces institutions particulièrement accessibles aux fils de famille ?

Et si la marche en avant du mouvement industriel réclame parfois le concours de savants émérites, combien, plus souvent, l'industrie ne réclame-t-elle pas celui de modestes artisans nourris, dès le jeune âge, des pratiques de leur art et qui souvent, avec un maigre bagage scientifique, n'en parviennent pas moins, à force de travail et d'étude, à conquérir une juste notoriété. Faut-il citer chez nous des Dumas, des Payen, et dans un autre ordre d'idées des Pasteur.

Nous estimons très juste la faveur que le législateur, dans une proportion, il est vrai, bien minime, a voulu réserver aux artisans, mais nous la voudrions égale et telle qu'elle ne fît pas dévier les aspirations au détriment de l'industrie nationale.

Nous ne contestons pas, loin de là notre pensée, la valeur du temps passé par notre jeunesse dorée ou boursière sur les bancs de nos grandes écoles, mais nous voudrions que la faveur qui s'y attache ne détournât pas si souvent du but pratique qu'ils poursuivent un grand nombre de ceux qui s'y attardent sans nécessité, sans profit même.

(1) Voir Hugues Le Roux, *Nos fils, que feront-ils?*

Nous estimons qu'il serait équitable et plus digne de nos institutions démocratiques d'étendre un peu plus bas des faveurs qui, judicieusement appliquées, rendraient des services plus immédiats.

Et puisque nous avons entrepris d'élever le chimiste industriel à la hauteur des favorisés des industries d'art, examinons un peu, en ce qui concerne la teinture et l'impression, quels modes d'éducation scientifique et industrielle s'offrent à ceux que tente la pratique de cet art.

Nous prendrons d'abord un jeune homme dont la famille pourra poursuivre jusqu'au summum les études que nous considérons comme nécessaires.

Pour ne pas interrompre trois ans une carrière d'études tout au moins aussi difficiles et captivantes que celles du droit ou de la médecine, il lui faudra se présenter à l'École centrale, à moins de chercher l'exonération dans une École de commerce.

Si nous admettons que ses efforts soient couronnés de succès, notre étudiant, avec un bagage scientifique très complet, se trouvera mûr vers sa vingt-deuxième année au plus tôt, ayant effectué son service militaire, pour entrer soit dans une école d'application, ce sera Mulhouse ou Reichenberg (Autriche) s'il connaît à fond l'allemand, dans le cas contraire Nancy, Lyon ou Roubaix, soit sous une direction particulière dans un laboratoire approprié.

Il aura là à faire connaissance, autant qu'on le peut faire à l'école, avec les matières colorantes et leurs multiples applications.

Deux années d'un travail assidu ne seront pas trop pour l'initier. Notre jeune chimiste se trouvera donc vers vingt-quatre ou vingt-cinq ans à la recherche d'une situation.

Nous le plaindrions sincèrement, si à cet âge déjà avancé il se trouvait obligé de diriger pour son compte une industrie du genre de celles qu'il aura spécialement étudiées; et nous conseillerions fort d'user de ses relations pour effectuer dans diverses usines, de préférence à l'étranger d'abord, un apprentissage sérieux qui le mettra aux prises avec les infinis détails qu'il n'a pu soupçonner. Ces stages, en lui faisant connaître la diversité des méthodes de chaque pays, de chaque région, les variétés de l'outillage, lui permettront, avec ses connaissances acquises, de se former un sain jugement de la pratique industrielle à laquelle il a voué ses facultés.

Il nous paraît nécessaire ici d'expliquer notre pensée, car, à cette époque particulièrement troublée où chacun manifeste différemment et parfois si bruyamment son patriotisme, nous ne voudrions pas laisser prise à l'équivoque.

Si nous conseillons aux jeunes gens de rechercher au sortir de l'école le séjour à l'étranger, c'est parce que nous estimons que c'est à cet âge qu'il leur sera le plus profitable pour se perfectionner dans la pratique des langues qu'ils n'ont fait qu'étudier.

D'autre part, sans vouloir rien préjuger du perfectionnement des industries en général dans les nombreux pays où elles s'exercent, nous estimons qu'on n'en saurait trop voir.

L'industrie n'est pas comme les doctrines qui s'interprètent et se discutent, quitte à les juger lorsqu'elles sont usées. Les problèmes qu'elle impose doivent être jugés et résolus sur l'heure sous peine de déchéance matérielle.

Et nous estimons que pour acquérir les qualités qui font un administrateur habile, on ne saurait trop voir aussi bien que trop apprendre pour bien juger.

Il ne vous faut donc pas étonner que nous estimions mûr seulement vers sa trentième année, pour pratiquer et diriger lui-même avec succès une exploitation industrielle, le jeune homme dont nous avons tracé la carrière d'étudiant.

Rappelons que pour cette première hypothèse, il faut entrer et sortir de la grande école. Une simple défection : infortune, maladie ou autre, et les trois années de service militaire nous le retardent de deux ans, si en plus elles ne l'éloignent pas à jamais des études professionnelles par découragement.

Pour la seconde hypothèse, nous prendrons un jeune homme de quinze à seize ans, ayant ou pas achevé ses études modernes, n'ayant même reçu qu'une très bonne instruction primaire.

S'il a choisi cette carrière, c'est qu'évidemment les expériences de cours ou les circonstances de la vie lui en ont révélé le goût.

Il fera une année de chimie sous une bonne direction dans un laboratoire, se fortifiera entre temps sur les sciences mathématiques et physiques s'il en sent le besoin; s'il le peut, passera ensuite deux années dans une école d'application, et à dix-neuf ans au plus pourra, plus jeune que notre précédent candidat, prétendre à un emploi plus modeste et de fait plus accessible.

Si notre jeune chimiste voit alors la loi s'élargir assez pour le favoriser de l'exonération de deux années de service militaire, comme un menuisier, un mécanicien, un bijoutier, un dessinateur, etc., etc., il aura certainement à vingt ans la satisfaction de trouver dans la carrière qu'il aura choisie la juste rémunération de ses peines.

Nous traçons une voie, il en est d'autres plus modestes encore. Notre écolier de seize ans peut avoir la chance d'être introduit au sortir de ses études dans un laboratoire industriel, sous la direction d'un chef de service expérimenté qu'il secondera intelligemment, et pour peu que lui-même étudie de son côté, il acquerra plus vite encore l'expérience et la science qui lui sont utiles, et à vingt ans il peut être un collaborateur précieux pour lequel sa maison ferait de grand cœur le sacrifice du volontariat s'il existait encore.

Mais tout cela n'est pas, et voilà un peu pourquoi... M. Marius Vachon reproche aux industriels français d'occuper des chimistes étrangers.

Le remède? nous dira-t-on. Il est bien simple, même avec la législation actuelle.

Le législateur a remis entre les mains de ses pairs le sort de l'artisan, de l'ouvrier d'art. La Commission qui apprécie et juge ses aptitudes est formée de membres des Conseils de Prud'hommes ou de praticiens choisis par l'Administration préfectorale.

Nos jeunes chimistes tels nous les présentons seront en mesure de soutenir une thèse sur l'une quelconque des parties se rattachant à leur pratique industrielle, et si nous demandons au législateur d'en exiger la publicité, d'autres, et nous tous les anciens, pourront y puiser un enseignement peu banal, nous en avons la ferme conviction, et qui trouverait honorablement place dans des publications comme la nôtre.

Nous ne voudrions pas que l'on pût nous accuser d'avoir voulu battre en brèche nos hautes écoles. Nous ne contestons pas, loin de là, l'utilité des ingénieurs distingués qu'elles préparent, peut-être en

trop grand nombre cependant, si l'on considère les difficultés qui les attendent dans la vie pratique.

Nous estimons seulement, avec beaucoup d'autres, que ces écoles, plus recherchées pour les immunités qu'elles confèrent que pour le but pratique qu'elles permettent d'atteindre, absorbent, par le vaste tournoi qu'elles font naître parmi ceux qui s'y préparent, des intelligences, qui, dirigées plus tôt vers le but pratique, y trouveraient un utile développement sans exposer aux plus amères désillusions.

Il ne faut pas oublier que, comme l'armée, l'industrie réclame plus de sous-officiers et d'officiers que de généraux.

Et très sincèrement, nous pensons que le volontariat d'un an, judicieusement ouvert aux jeunes gens suffisamment instruits et déjà doués d'aptitudes professionnelles, était beaucoup plus favorable au développement des carrières industrielles, et plus conforme à nos institutions républicaines, que ne l'est aujourd'hui le système d'exception qui l'a remplacé.

Il est évident qu'en le condamnant, on a surtout voulu condamner le principe, mal compris, mal interprété, auquel on a substitué, sans le vouloir, l'arbitraire.

Si le législateur a pris tant de soin à répandre gratuitement cette instruction qui, si longtemps, a fait défaut aux classes laborieuses, ce n'est certainement pas pour les priver des avantages qu'elle peut leur procurer.

Or, il faut bien que l'on sache qu'aussi bien que les carrières libérales, les carrières industrielles ne peuvent admettre sans inconvénient une scission de trois années.

Il devient donc impossible de s'y consacrer dans la perspective de n'y pouvoir aboutir.

Notre génération, qui a connu et fait le volontariat d'un an, peut apprécier les avantages qu'elle en a pu tirer, et dire combien, sans cette institution, seraient restés noyés dans la mêlée.

Il est véritablement étonnant de voir que cette forme si pratique, si égalitaire, si populaire, si démocratique enfin d'exonération, n'ait pas prévalu contre le mandarinat.

Il faut bien admettre cependant qu'en dehors des diplômés, il peut exister des gens de valeur, et qu'à vingt ans, un jeune homme qui justifie de trois à cinq années de stage industriel mérite bien les mêmes faveurs qu'un étudiant quelconque, qui souvent n'exercera pas la carrière pour laquelle il aura obtenu cette faveur.

En Italie comme en Allemagne, le volontariat ouvert à tous donne aux jeunes gens de toutes professions la faculté de poursuivre avec fruit des carrières qu'ils viennent exercer à notre détriment jusque dans nos colonies, quand ce n'est pas dans la métropole même.

Que de fois nous avons entendu dire à des jeunes gens : « Je ne puis arriver à me caser, on ne peut me prendre pour deux ans », arguant avec raison que leur départ pour trois années coïnciderait avec l'époque à laquelle ils seraient en mesure de rendre de réels services. Cela est très juste et nuit tout autant à l'industriel qu'à l'employé.

Enfin, puisque nous avons été amené à parler plus haut des séjours à l'étranger, dont on commence à reconnaître chez nous l'incontestable utilité, comme complément d'éducation en matière industrielle et commerciale, qu'il nous soit permis de dire que certaines Chambres de commerce avaient été bien inspirées en réclamant, au même point de vue militaire qui nous occupe ici, la même faveur que nous sollicitons, pour des jeunes gens accomplissant ou ayant accompli un séjour de plusieurs années à l'étranger.

Nous ne contestons pas la valeur des études universitaires, leur utilité comme leur supériorité est indiscutable; mais il faut bien admettre aussi que l'initiative privée est susceptible d'apporter parfois d'heureuses idées en exerçant son action dans un champ plus libre, et nous pensons que la dérogation aux principes d'uniformité peut, dans certains cas, susciter cette originalité individuelle si fertile en découvertes ou en applications industrielles.

Un grand nombre d'étrangers viennent chez nous étudier dans nos diverses écoles, et ceci, nous en sommes persuadé, pour leur plus grand bien. Ne trouverions-nous pas quelques avantages à user de réciprocité? La faveur que réclamaient les Chambres de commerce était, il nous semble, de nature à favoriser ce mouvement dont usent si largement les étrangers résidant chez nous, et dont les fils, même nés en France, ne sont soumis à aucune obligation militaire.

On déplore chaque jour notre indifférence nationale à l'égard de l'exploitation commerciale et industrielle de nos colonies.

Il faudrait au moins, pour le déterminer, favoriser un peu ce mouvement et admettre que ceux qui font le sacrifice de leurs jeunes années en s'expatriant, même pour revenir plus tard dans la mère-patrie, ne lui sont pas moins utiles que ceux qui épuisent les programmes scolaires et les grades universitaires, pour conquérir des emplois administratifs.

Pour nous résumer, nous pensons que l'État, qui se réclame de l'égalité devant la loi, ne peut manquer de tenir en sérieuse considération les observations de tout ordre que nous présentons ici, et que nos représentants au Parlement doivent donner leur concours pour faire aboutir la réforme que nous défendons.

Nous ne réclamons pas une faveur spéciale, mais seulement l'égalité devant la loi, qui doit également favoriser toutes les professions.

Méthode perfectionnée de teinture en rouge de paranitraniline

Par M. Arthur G. GREEN.

Une interversion regrettable, que nos lecteurs ont sans doute rectifiée eux-mêmes, a été commise dans le collage des échantillons accompagnant l'intéressante note de M. Green. Le rouge le plus intense fait sur coton mercerisé, a été mis à la place du rouge paranitraniline ordinaire et réciproquement.

La vue seule des échantillons suffit d'ailleurs pour indiquer l'erreur commise.

Sur le rouge de paranitraniline

Par M. A. SANSONE.

L'article de M. Green : *Méthode perfectionnée de teinture en rouge de paranitraniline*, publié

dans la *Revue* du 1er juin, n° 18, p. 214, est certainement très intéressant, et on peut, sans trop discuter, accepter les résultats qu'il obtient par son propre procédé de production du rouge sur coton mercerisé. Quant à la question du rouge en général, qu'il me soit permis d'observer que les autres questions dont M. Green, au commencement de son travail, dit que, « malgré tout ce qui a été publié sur le sujet, elles restaient encore à résoudre », elles étaient cependant résolues déjà il y a trois ou quatre ans par les recettes, circulaires et travaux de plusieurs personnes et des maisons qui, dans le temps, ont lancé la paranitraniline en poudre ou les substituts comme la nitrosamine, l'azophor, etc., et dans les articles des journaux et publications. Ce n'était un secret pour personne que le β-naphtol n'est pas fixé sur le coton, mais qu'après séchage, il peut être enlevé pour la plus grande partie, sinon presque complètement par un simple lavage à chaud.

Il existe seulement un cas, à ma connaissance, où le β-naphtol semble réellement fixé sur la fibre ; c'est le cas qui m'a été indiqué par feu M. Thomas Holliday, lors d'une visite que je lui fis à Huddersfield ; il me dit que dans leur méthode de teinture en rouge vacancéine, à cause des passages répétés en huile et β-naphtol, le naphtol restait réellement fixé sur la fibre.

Quant à la quantité de β-naphtol nécessaire pour une nuance nourrie, cette question-là aussi a été étudiée et résolue par tant de chimistes et fabricants à la fois, que cela m'étonne de voir M. Green ne faire aucune mention de ces résultats déjà connus depuis trois ou quatre ans. Il est juste que pour une teinte nourrie il faut 2 p. 100 de naphtol du poids de coton, mais, en réalité, de beaux rouges ont été obtenus régulièrement avec 1,75-1,8 p. 100 de β-naphtol du poids du coton et quelques maisons ont même indiqué 1,5 p. 100. Il est aussi étonnant de voir demander si le séchage, après foulardage en β-naphtol, était nécessaire, puisque l'expérience, dès le début, a bien vite enlevé tout doute à ce sujet. Que le séchage ne soit peut-être pas nécessaire pour son propre procédé fondé sur le mercerisage, ceci est autre chose.

Quant à la machine Haubold pour le séchage rapide des filés, j'ai été un des premiers à l'employer pour la préparation en naphtol ; j'en parle du reste dans mon article publié dans la *Revue* du 1er avril 1897, t. I, n° 1, p. 12.

C'est l'emploi de cette machine qui constitue le succès de l'opération.

Maintenant, quelques mots sur l'élégant procédé que M. Green a trouvé. Je le crois scientifiquement très intéressant, et pratiquement il aura sans doute des applications spéciales que je souhaite à l'inventeur très étendues. Seulement, je lui trouve un défaut, et c'est un défaut très grave qui ne pourra qu'en restreindre l'application : c'est la *contraction* du coton.

Si, par le procédé de mercerisage, le coton perd 17 % de sa longueur, quel est le marchand qui enverra son coton à teindre à un teinturier qui lui rendra ses écheveaux presque 1/5 plus courts ?

Car M. Green ne dit pas si, après teinture, on ramène le coton à la longueur originale ; il parle seulement d'une contraction de 17 %. A cause de ce défaut, il me semble que ce procédé ne pourra jamais être employé pour le travail, surtout pour les articles en filé dans la fabrication ordinaire.

Personnellement, la partie la plus intéressante que je trouve dans l'article de M. Green, c'est le petit cliché de la figure 130 de la machine pour traiter en paranitraniline. Dans mon temps, nous avons cherché partout une telle machine ; des maisons de matières colorantes l'ont cherché aussi, sans trouver rien de vraiment pratique.

Si la machine travaille réellement bien, comme le dit M. Green, je crois le problème du rouge de paranitraniline réellement résolu pour les filés : ce qui manquait, en effet, c'était la machine, car l'imprégnation en β-naphtol sur les vieilles machines de mordançage pour rouge andrinople donne de bons résultats.

Le séchage se fait bien sur les machines rotatives, de sorte qu'il n'y a réellement de difficultés que dans le traitement du filé en solution diazoïque de paranitraniline car le travail à la main, peu commode, est seulement applicable à de petites quantités de marchandise.

Bâle, le 20 juin 1898.

LES NITRITES ÉLECTROLYTIQUES

Par M. André DUBOSC.

La consommation des nitrites alcalins, qui, il y a une trentaine d'années, étaient un véritable produit de laboratoire, a pris une extension considérable depuis la création des colorants artificiels diazotés.

Soit qu'on les emploie en teinture, soit qu'on les utilise pour la préparation des matières colorantes, on les demande dans un état de pureté et de richesse aussi grand que possible : il s'explique que de multiples méthodes chimiques aient été instituées pour leur obtention.

Si nous examinons la fabrication du plus employé d'entre eux, le nitrite de soude, nous observons que la plupart des méthodes industrielles sont basées sur la réduction du nitrate de soude, avec raffinage subséquent du produit brut obtenu.

Dans la préparation par le plomb métallique,

ce corps, en se transformant en litharge par sa combinaison avec une certaine quantité d'oxygène empruntée au nitrate, réduit ce dernier à l'état de nitrite.

Le procédé au sulfite est de même ordre, il y a formation de sulfate et réduction par suite du nitrate en nitrite; réaction plus complète avec la chaux, l'acide arsénieux et le nitrate, mais cependant même application de mécanique chimique avec formation d'un persel et réduction du nitrate primitif.

Mêmes actions encore dans la méthode au bioxyde de manganèse et à l'hydrate de baryte ou dans le procédé au sulfure de baryum ou de calcium.

En résumé, par quelque voie que l'on procède, l'action schématiquement peut se représenter ainsi

$$NO^3Na + M = NaNO^2 + MO$$

Ce principe posé, il nous a paru fort curieux d'appliquer à la réduction des nitrates en nitrites la même méthode électrolytique que nous avions décrit, dans ce journal, pour la préparation de l'hydrosulfite de sodium.

Malgré tout l'intérêt que peut présenter l'obtention à un prix très bas du nitrite de soude pur, il ne nous paraît pas que les études des électro-chimistes se soient jusqu'à présent dirigées de ce côté; cependant certains travaux de Bourgoin (1869), de Tommasi (1) (1879), de Thorpe (1873), de Tittorf auraient dû attirer leur attention.

Bourgoin, tout comme Brester, ont constaté que si on électrolyse en appareil diaphragmé de l'acide azotique dans un *certain état de concentration*, dans le compartiment négatif, l'hydrogène mis en liberté réagit sur l'acide et les produits de la réaction restent dissous. Cette dissolution prend une coloration bleue très accusée, il s'est formé par réduction de l'acide azoteux. Si après transformation complète on continue à faire passer le courant, on obtient comme produit final du nitrite d'ammonium. La transformation complète de l'acide azotique en nitrite d'ammonium par la méthode que nous venons d'indiquer serait commercialement fort coûteuse, car nombreux sont les atomes d'hydrogène qu'il faut mettre en jeu et libérer sous l'influence du courant pour obtenir la réaction complète; aussi le rendement à l'ampèreheure serait-il intime.

Si, à l'acide nitrique, on substitue la matière première dont il dérive, le nitrate de soude, et, si on en soumet en vase diaphragmé une *dissolution à richesse convenable* à l'action du courant, on voit, avec une consommation beaucoup moins considérable d'énergie électrique, le nitrate se réduire facilement et rapidement à l'état de nitrite.

Ce phénomène est parfaitement observable, si on prépare la dissolution d'azotate de soude en tenant compte des faits isolés par Arrhenius et par Ostwald, en observant strictement les principes de dissociation électrolytique que ces savants ont posé, enfin en calculant soigneusement la *conductibilité moléculaire*.

Nous aurons d'ailleurs l'occasion de revenir dans un autre article sur ces travaux curieux, trop peu connus, hélas! des praticiens, et dont la lecture attentive donnerait probablement la clef de beaucoup des problèmes électro-chimiques qui leur sont posés.

Si donc, dans un appareil diaphragmé, on place dans la cellule négative une dissolution convenable de nitrate de soude, et dans la cellule positive une autre dissolution convenable d'un sel susceptible de s'oxyder, comme un protosulfate ou un protochlorure, lors du passage du courant sous différence de potentiel adéquate, à l'électrode négative il y aura formation d'hydrogène, à la positive d'oxygène. L'appareil étant diaphragmé, et les solutions étant préparées de façon convenable, c'est-à-dire présentant une conductibilité identique en chaque cellule, ce ne sont pas, à vrai dire, les sels en solution qui seront électrolytes, mais bien uniquement leur eau de dissolution, quoique ceci puisse paraître contraire aux lois de Faraday. Pour quiconque réfléchit, il deviendra bien vite évident que ce qui semble être une exception à la loi n'en est point une; car, en effet, les lois de Faraday s'appliquent à des électrolytes en contact à la fois avec la cathode et l'anode, tandis qu'en appareil diaphragmé les électrodes, plongeant chacune dans une dissolution de sel différent, ne se mélangeant pas, elles n'agissent, en réalité, que sur un électrolyte unique, l'eau, qui baigne à la fois la cathode et l'anode et tient séparément chaque sel en solution.

Suivant l'ingénieuse hypothèse de M. Hermite, en tel cas, la molécule de sel dissous n'est, en réalité, qu'une continuation de l'électrode et ce n'est que sur l'eau que le courant agit, la séparant, selon la formule classique, en hydrogène et en oxygène.

Dans chaque cellule diaphragmée, les phénomènes qui se passeront à la suite de la mise en liberté par le courant de l'hydrogène et de l'oxygène, ne seront plus d'ordre électro-chimique, mais bien d'ordre chimique pur. Ce qui rend cette hypothèse d'autant plus vraisemblable, c'est l'élévation de température que l'on peut constater, par exemple, dans la préparation de l'hydrosulfite et contre laquelle il faut lutter par une rapide circulation du liquide, et c'est la naissance, après quelques minutes de réaction, d'un contre-courant dont l'existence est facilement contrôlable et mesurable à l'ampèremètre et au voltmètre, si on cesse de soumettre brusquement l'électrolyseur à l'action du courant générateur.

Nous avons tenté d'exposer, en termes un peu

(1) Tommasi, *Traité d'électro-chimie*, p. 645 et suivantes.

longs malheureusement, qu'en appareil diaphragmé agissant avec des solutions convenables, on pouvait obtenir, avec l'H et l'O électrolytiques, des actions *chimiques* sur les sels en dissolution dans l'électrolyte unique, l'eau.

Dans le cas du nitrate de soude en solution et placé dans la cellule négative, l'équation chimique rendant compte de cette action sera :

$$NO^3Na + H^2 = NaNO^2 + H^2O$$

Si on décompose une quantité suffisante d'eau pour mettre en liberté la quantité d'H nécessaire à la transformation totale de NO^3Na contenu dans la dissolution négative, on pourra obtenir de constante façon une solution de NO^2Na, sans avoir jamais crainte de voir sa production interrompue, celle-ci étant chimique et non électrochimique, et le produit obtenu étant, pour ainsi dire, diélectrique, puisqu'il ne baigne pas les deux électrodes.

La chaleur de formation du nitrate de soude étant de 91 calories, il suffira de choisir un corps absorbant l'oxygène à chaleur de combinaison voisine comme le protochlorure de fer, par exemple ; l'équation de Joule donnera alors l'indication du voltage nécessaire pour avoir le passage du courant, soit dans l'espèce 3 volts 92 ; si on ajoute la résistance intérieure de la dynamo, des conducteurs, des électrodes, du diaphragme, de l'électrolyte, pour marcher pratiquement il faudra compter sur une différence de potentiel double et marcher sous une tension de 5 à 6 volts.

L'ampèreheure produisant 0 gr. 037 d'H et 2 grammes d'H étant nécessaires pour donner naissance à 69 grammes d'azotite de soude, pour former un kilo d'azotite de soude il faudra 1 230 grammes de NO^3Na et environ 29 grammes d'hydrogène demandant pour être produits 800 ampèreheures en chiffres ronds. Le voltage nécessaire étant de 5 volts, le wattage sera de $5 \times 800 = 4\,000$ watts, soit 5 chevaux 1/2 heure.

On peut employer à cette fabrication l'appareil que nous avons décrit pour la préparation de l'hydrosulfite, en réduisant un peu ses surfaces, car on peut, dans ce cas particulier, faire porter 2 et 3 ampères par décimètre carré ; l'électrode négative sera étamée au lieu d'être galvanisée et la positive en fonte contre-oxydée.

A Lyon, où l'on dispose de force motrice à bas prix et où, dans la fabrication des matières colorantes artificielles, on consomme une certaine quantité de nitrite de soude, la préparation électrolytique de ce produit peut être intéressante.

NOUVELLES COULEURS

Brun paramine R (*Claus et Ree*).

Nous avons dit dans notre dernier numéro (p. 226) que le *brun paramine R* de la maison Claus et Rée, de Clayton, présentait une bonne résistance à la lumière. Nous en avons exposé à nouveau, du 1er au 25 juin, dans l'intention de montrer un échantillon à l'appui de notre dire. C'est l'échantillon n° 50. Le résultat, tout en étant satisfaisant, n'a pas été aussi bon que le premier du mois de mai. Cette constatation montre une fois de plus combien l'action de la lumière est variable et combien il est difficile de comparer un essai à un autre essai. Aussi est-il heureux que cette question si importante d'une méthode pour mesurer l'action de la lumière ait enfin trouvé quelqu'un d'expérimenté pour l'étudier. Nous voulons parler de M. Albert Scheurer, dont on lira avec intérêt et avec fruit les travaux qu'il vient de publier sur ce sujet si difficile. Sans doute la question n'est pas encore prête d'une solution définitive, mais il est déjà très important qu'elle soit à l'étude, et il y a lieu de penser que l'esprit d'observation et le talent d'expérimentateur des chercheurs finiront par triompher des difficultés inhérentes à ce genre de recherches.

Il est permis aussi d'espérer que d'autres travailleurs, de leur côté, s'occuperont de la question, et que de toutes ces observations il sortira finalement une méthode générale et rigoureuse pour rendre facilement comparatifs les essais des teintures à la lumière. L. L.

Gris a l'indigo pur (*Badische*).

M. Wilhelm Elbers vient de breveter un procédé pour l'obtention, avec l'indigo, de gris destiné à l'impression. D'après la circulaire de la *Badische*, sur le tissu préparé à la manière habituelle on imprime ou foularde en séchant à la hot-flue, la couleur suivante :

Indigo B.A.S.F.	20 à 50 gr.
Huile d'olives	20 à 50 gr.
Epaississant	900 à 960 gr.

On vaporise 1 h. 1/2 à 2 h., sous une pression de 3/4 à 1 atmosphère, on lave et savonne. Pour obtenir une fixation plus grande, on peut, après dégommage, donner un deuxième vaporisage.

Le gris ainsi fixé sur les fibres textiles résiste aux acides et au chlore comme l'indigo, mais non au frottement ; il supporte le savonnage au large dont l'action mécanique est faible. Le savonnage en boyaux donnerait inévitablement des fonds striés. Sa fixation est purement superficielle et obtenue grâce à l'épaississant : amidon ou farine. Il peut convenir cependant à certains emplois, mais ne se prêtera jamais à une fabrication de première qualité.

Ce gris se prête aux procédés d'enlevage à

l'acide chromique avec les couleurs au chromate que l'on emploie sur indigo. A. S.

COULEURS AZOÏQUES PRODUITES DIRECTEMENT SUR LA FIBRE.

Les Farbwerke vorm. Meister Lucius et Bruning viennent de publier une très belle brochure et bien faite sur les applications en teinture et en impression des couleurs azoïques produites sur la fibre. Après quelques généralités, viennent un nombre considérable de recettes qui feront le bonheur des praticiens qui attachent à la recette une importance souvent exagérée. De nombreux échantillons accompagnent le texte et viennent à l'appui des préparations indiquées.

IMPRESSION AU TUNGSTATE DE BARYUM ET A LA VISCOSE.

Dans le dernier numéro de la *Revue*, page 249, nous avons publié un brevet de la maison Scheurer-Lauth et Cie, de Thann, relatif à un procédé d'impression qui permet d'obtenir de curieux effets de blanc sur blanc ou de couleur sur blanc, etc. Notre collaborateur ajoutait en note que cet article, qui date de près de trois ans, avait vraisemblablement donné l'idée des impressions à la viscose dont nous avons parlé il y a quelques mois, (cette *Revue*, 1898, p. 49). Grâce à l'amabilité de la maison Scheurer-Lauth, nous donnons aujourd'hui deux spécimens de cette intéressante fabrication.

L'échantillon n° 47 a été imprimé avec un soubassement jaune et une impression cadrante olive et fond au tungstate légèrement teinté de violet outremer. On remarquera l'effet brillant obtenu par contraste avec la matité du fond tungstate.

L'échantillon n° 48 est un effet de blanc sur blanc tout à fait comparable à celui que l'on obtient avec la viscose, et, si nous en croyons des renseignements particuliers, beaucoup moins cher comme prix de revient. La comparaison des échantillons nos 46 et 48 permettra de se rendre compte de cette grande ressemblance.

C'est en effet une des causes de l'insuccès de la viscose en impression, que le prix élevé des articles fabriqués avec ce produit. L'Angleterre paraît cependant en avoir produit plus que le continent; c'est la maison bien connue Grafton et Cie qui a ce monopole. Elle a bien voulu nous vendre quelques échantillons de sa fabrication; nous les mettons sous les yeux de nos lecteurs (échantillons nos 45 et 46). L'effet de relief que l'on remarque sur l'échantillon n° 45 est obtenu en chargeant la viscose d'une forte quantité de kaolin; l'inconvénient est que le tissu devient poudreux par le frottement, ou quand on le déchire, la quantité de viscose étant insuffisante à retenir le produit inerte.

TISSUS MERCERISÉS.

Le mercerisage des filés et des tissus est toujours à l'ordre du jour et la fabrication de ces articles va sans cesse s'accroissant. Nous donnons deux échantillons de tissu mercerisé par le procédé de MM. Lecomte et Deprés (1). Le brillant obtenu est fort beau et le tissu a un très bon toucher soyeux.

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES COULEURS. — MOYENS DE MESURE

Par M. Albert SCHEURER.

Extrait du **Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse** (*avril-mai 1898*).

Si les réactions produites par la lumière sur les couleurs s'accomplissaient toujours sous l'influence des mêmes radiations solaires, il suffirait d'enregistrer ce groupe de radiations pour connaître la mesure absolue de l'action lumineuse.

Le procédé étudié par Marchand (1868-1872), et basé sur la décomposition de l'oxalate ferrique par la lumière, permettrait d'atteindre ce but. Les radiations qui provoquent cette réaction appartiennent à la partie bleue du spectre.

Mais il est possible que ces radiations ne soient pas les seules qui interviennent dans la décomposition des couleurs. On sait, en effet, le parti qu'a tiré la photographie de l'emploi de l'éosine dans la confection des plaques sensibles, et l'on connaît la propriété curieuse de ce corps d'étendre cette sensibilité bien en deçà des rayons bleus et jusqu'aux confins du rouge.

Si nos couleurs étaient détruites par l'une ou par l'autre des parties du spectre solaire, il arriverait que deux couleurs différentes, insolées simultanément à des reprises différentes, ne montreraient pas, en raison même des variations de la lumière, suivant l'heure et l'état du ciel, un rapport constant dans leurs dégradations (2).

Cependant, plus les insolations seront de courte durée, plus les différences dues à cette cause tendront à s'accentuer. Au contraire, les insolations prolongées seront plus à l'abri de ces variations parce qu'elles pourront permettre à la moyenne solaire de s'établir pendant le cours des opérations.

Il s'ensuit que la mesure d'une seule radiation du spectre pourra donner, si l'expérience est

(1) B. F. 270030, *Rev. mat. color.*, 1898, p. 230.

(2) Trois cas sont possibles :

1° Toutes les couleurs sont détruites par un seul groupe de radiations;

2° Les couleurs sont détruites par des groupes de radiations variables et qui ne correspondent pas aux bandes d'absorption de ces couleurs;

3° Les couleurs sont détruites par la radiation qu'elles absorbent.

Des expériences d'insolation faites dans le spectre solaire permettraient de répondre à la première question et à la seconde. La troisième ne pourra être résolue que par la comparaison du spectre d'insolation avec le spectre d'absorption de chaque couleur.

J'espère pouvoir soumettre, dans le courant de cette année, à la Société industrielle, quelques expériences touchant ces matières.

assez prolongée, une mesure approchée de la radiation active totale.

Cette observation s'applique aussi bien à toute méthode de mesure basée sur l'insolation comparative de deux couleurs quelconques subissant inégalement l'action des différentes plages du spectre solaire. Comme dans le premier cas, la durée prolongée de l'exposition accroîtra les garanties d'exactitude des résultats.

Les indications de l'appareil Marchand nous permettront d'étudier la variation absolue d'une radiation d'un jour, d'une semaine ou d'un mois à l'autre, et de comparer sa valeur moyenne, au cours d'un essai, avec le résultat de l'insolation d'une couleur pendant le même temps et dans les mêmes conditions d'exposition à la lumière. Et si nous reconnaissons qu'il existe, entre ces indications et la quantité de couleur détruite, un rapport sensiblement constant, nous pourrons établir une relation entre ces deux effets et rattacher le phénomène de décoloration à une base scientifique.

Nous pourrons dire, par exemple, qu'un échantillon de bleu indigo clair insolé jusqu'à destruction de la moitié du colorant a subi une action solaire égale à celle qui a décomposé tant de milligrammes d'oxalate ferrique par centimètre carré d'insolation.

A l'erreur résultant des variations de dosage des éléments de la lumière solaire s'ajoute, dans les essais comparatifs, celle de l'œil, qui approche de 3 % dans le bleu et 8 % dans le rouge. Un procédé de dosage de la couleur non détruite permettrait d'éliminer cette dernière cause d'inexactitude (1).

Avant d'exposer les résultats des expériences faites en collaboration avec M. Albert Brylinski sur ces questions, je vais résumer les moyens que j'emploie, depuis plus de quinze ans, pour évaluer la solidité des couleurs à la lumière solaire.

Évaluation de la solidité des couleurs par comparaison avec des types de bleu d'indigo cuvé.

Choix de la couleur type. — Pour établir un type ou une norme destinée aux essais comparatifs d'insolation, plusieurs conditions sont nécessaires :

1° Le choix d'une fibre de composition constante et ne présentant pas l'inconvénient de donner lieu à des réactions secondaires. Le coton est tout désigné dans ce but. La laine est exclue ;

2° Le choix d'une couleur se fixant directement sur le coton sans intermédiaire. Les mordants, suivant leur nature et leur dosage, exercent, sur la solidité des molécules à la lumière, une action très sensible. En général, un excès de mordant produit une augmentation dans la résistance. C'est un facteur qu'il faut éliminer.

La couleur choisie devra répondre à une résistance moyenne. L'indigo réalise toutes ces conditions. J'ai choisi comme normes :

Le gros bleu,
Le bleu moyen,
Le petit bleu.

Définitions. — Nous appelons *Bon teint* à la lumière, la solidité qui équivaut à celle du gros bleu indigo cuvé en 4 trempes.

Moyen teint, celle qui correspond à la solidité du bleu moyen cuvé en 2 trempes.

Petit teint, celle du petit bleu cuvé en une trempe.

Faux teint, toute résistance inférieure à celle du petit bleu.

Cette classification repose sur l'expérience. Une couleur ne peut être taxée de *bon teint* d'une façon absolue que si ses coupures les plus claires correspondantes aux limites usuelles d'emploi ne se dégradent pas plus que le gros bleu d'indigo sous l'action de la lumière. C'est le cas de l'alizarine fixée à l'alumine.

La majorité de nos couleurs est loin d'offrir cette précieuse qualité. Beaucoup d'entre elles, comme l'indigo lui-même, ne sont *bon teint* que dans les tons foncés de leur gamme, sur les échelons de laquelle l'expérience permet de déterminer la position des résistances qui correspondent au *moyen teint*, au *petit teint* et au *faux teint*.

Cette étude permet, pour chaque couleur, d'établir la limite de coupure qu'il ne faut pas dépasser dans la pratique et que l'on règle suivant l'exigence des articles que l'on veut produire.

On compare souvent la solidité des couleurs à hauteur de ton égal. C'est un cas particulier qui ne peut être généralisé parce que, les coupures de deux couleurs ayant la même hauteur et la même résistance à la lumière ne subissent pas forcément des dégradations équivalentes, et aussi parce que l'équivalence de la hauteur du ton n'est pas toujours chose facile à établir.

Il ne reste donc qu'un moyen pratique de connaître la solidité d'une couleur, c'est de la comparer, quelle que soit sa hauteur de ton, avec les types d'indigo ; et l'expérience démontre que l'œil saisit avec une approximation suffisante dans la pratique la valeur relative des destructions accomplies par la lumière.

Méthode expérimentale. — On fait, de la couleur à essayer, une gamme de trois tons : foncé, moyen et clair, et on insole cette gamme en la plaçant sous verre, dans un cadre de photographe, à côté des trois normes d'indigo. On pousse l'action de la lumière jusqu'à ce que l'indigo clair soit détruit à moitié, ce que l'on reconnaît en se reportant à un point de comparaison déterminé une fois pour toutes.

Si la couleur n'a pas subi de changement notable dans ses coupures, on continue l'insolation jusqu'à demi-destruction de l'indigo moyen.

La norme d'indigo foncé ne permet pas d'éva-

(1) Pas toujours, car il peut se faire et il est même probable que la couleur insolée n'a plus ni la même constitution ni les mêmes propriétés chimiques que la couleur non insolée. (N. de la R.)

luation bien nette, elle ne donne qu'une indication, néanmoins d'une certaine utilité.

On déduit de ces expériences que tel ton de la gamme de la couleur essayée possède la résistance du bleu cuvé moyen ou clair et répond au *moyen teint* ou au *petit teint* ou au *faux teint*, si cette résistance est inférieure à celle de la norme claire.

On peut varier la méthode en réduisant à une seule le nombre des normes : au petit bleu. Mais alors il faut la remplacer, pendant le cours des expériences, chaque fois qu'elle est décolorée à moitié. Cette manière de faire exige plus de soin et d'attention, parce qu'il faut saisir exactement le moment de la demi-décoloration.

Une étude, en collaboration avec M. Albert Brylinski, fait suite à cet exposé : elle comprendra les sujets suivants :

1° Observations faites avec l'appareil Marchand :

2° Comparaison des résultats de ces observations avec l'insolation des normes d'indigo ;

3° Dosage de l'indigo resté sur le tissu après l'insolation, et conclusions que l'on peut tirer de l'ensemble de ces expériences.

Nota. — La méthode d'insolation comparative, qui consiste à exposer à la lumière la couleur à essayer accompagnée d'une couleur témoin, a été imaginée, au siècle dernier, par Dufay, de l'Académie royale des sciences, qui fut chargé par le ministre de faire une étude ayant pour but de déterminer exactement la ligne de démarcation entre le grand et le petit teint. (Voir l'article de M. Piequet, dans la *Revue générale des matières colorantes* du 1er mars 1898, p. 105.)

TEINTURE DES MATIÈRES COLORANTES SUR LES MORDANTS MÉTALLIQUES

RÉSISTANCE DE CES TEINTURES AU SOLEIL

Par MM. Albert SCHEURER et Albert BRYLINSKI.

Ce travail est la suite de celui que nous avons présenté à la Société industrielle au cours de la séance du 28 avril 1897 (1).

Les insolations ont porté sur toutes les couleurs décrites dans ce mémoire. Elles ont été faites conformément à la méthode que l'un de nous a décrite dans le travail précédent, et comparées avec une gamme de bleu d'indigo fixée sur coton et composée de trois termes :

N° 1. Le gros bleu — 4 trempes — type de grand teint.
N° 2. Le bleu moyen — 2 trempes — type de moyen teint.
N° 3. Le bleu clair — 1 trempe — type de petit teint.

Ces normes accompagnent chaque essai. Elles sont placées à côté des couleurs que l'on insole et subissent identiquement la même action lumineuse. On arrête l'expérience quand la comparaison des effets produits permet de tirer une conclusion nette, ou quand l'une des normes est décolorée à moitié.

Les couleurs insolées ont été comparées aux normes, sans tenir compte de leur hauteur de ton, et, par suite, les indications des résultats se rapportent uniquement à la hauteur de ton de la couleur envisagée.

Nous ajoutons que nos résultats ne comportent pas une grande précision et que nous ne leur attribuons d'autre valeur que celle qu'on peut trouver dans un travail d'ensemble destiné surtout à fournir des indications générales.

1) *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, t. LXVII, p. 161 (fascicule de mai-juin 1897). *Rev. gén. des mat. col.*, 1897, p. 161.

Résistance des couleurs au soleil.

Tannin.

Toutes les couleurs présentent la solidité N° 1.

Lima.

Toutes les couleurs sont dénaturées et ramenées à des modes teintés de solidité moyenne.

Campêche.

Toutes les couleurs sont dénaturées et ramenées à des modes teintés sales, sauf le noir au cuivre, qui n'a pas varié et s'est montré d'une solidité très supérieure à celle de l'indigo.

Cuba.

	Solidité.
Toutes les couleurs . . .	N° 1

Sumac.

Toutes les couleurs . . .	N° 1
Fe, Ce	Moins solides que les autres, mais plus solides que l'indigo foncé.

Quercitron.

Ur, Cu, Cr, Fe, Y, Zr . .	N° 1
Th	N° 2
Al, Gl, Bi	N° 3

Graine de Perse.

Cr, Fe, Zr, Ur	N° 1
Al, Gl	Virés au modejaune.
Th	Teint moins bien que Zr.

Solidité.

Gaude.

Cu, Cr, Ur, Fe, Y, Zr, Bi.		N° 1
Gl	Nuance plus foncée, plus orangée, moins vive	
Sn, Al	Virés au jaune mode.	
Th	Moins solide que Zr.	

Curcuma.

Ur		N° 1
Gl	Détruit.	

Les autres couleurs sont plus ou moins détruites.

Cochenille.

Ur	Viré au jaunâtre.	N° 1
Al	— violacé.	N° 2
Zr, Th, Gl, Cr, Cu	— grisâtre.	N° 1
Fe	— jaunâtre.	N° 1
Ce		N° 2
Sn, Bi	Détruits.	

Cachou en carreaux.

Sn, Ur, Fe		N° 1
Bi		N° 3
Al, Gl	Virés au mode.	N° 2
Th, Zr, Cr	—	

Cachou pégu.

Sn	Monté et avivé.	
Ur, Cu		N° 1
Th, Zr, Bi		N° 2
Al, Y, Cr, Pb, Ni, Co	Virés au grisâtre.	N° 2
Ce, Hg, Zn		N° 3

Jaune naphtol S (Badische).

Cu	Décoloration complète.	

Jaune d'alizarine GG (Meister).

Bi	Virés au mode.	
Cu, Cr, Ni, Co, Fe		N° 1
Zr, Th	Virés.	N° 1

Jaune soleil (Leonhardt).

Ni		N° 1
Fond		N° 1

Vert naphtol B (Cassella).

Ni		N° 1
Bi	Faux teint.	

Jaune d'alizarine A (Badische).

Zr, Th, Cu, Cr, Ur, Gl.	Résistance de premier ordre.	
Bi	Faux teint.	

Noir d'alizarine (Badische).

Zr, Th, Gl, Cr, Ni		N° 1
Y		N° 2
Ur	Viré au jaunâtre.	
Bi, Ce		N° 3

Alizarine V.

Al, Fe, Cr, Cu, Ce, Pb.	Non changés.	
Zr, Th, Gl, Ur, Ni, Mn, Y.		N° 1
Bi, Sn, Hg, Zn, Cd, Co.		N° 2

Solidité.

Alizarine R.

Al, Fe, Cu, Ce, Pb, Zr, Gl, Ur, Mn	Non changés.	
Cr, Th, Y, Sn, Hg		N° 1
Ni, Zn, Cd, Co		N° 2

Alizarine J.

Al, Fe, Cu, Zr, Ur, Y.	Non changés.	
Ce, Pb, Gl, Mn, Er, Th, Sn.		N° 1
Hg, Ni, Cd, Co		N° 2

Brun d'anthracène.

Zr, Y, Fe, Gl, Cu, Cr, Pb, Ni		N° 1
Al, Th, Bi, Ce		Entre N° 1 et N° 2
Ur, Sn		N° 2

Nitroalizarine.

Bi, Th, Y, Zr, Al, Gl, Cr, Ce, Ur, Pb, Fe, Cu, Mn.		N° 1
Sn, Ni, Zn		Entre N° 1 et N° 2

Marron d'alizarine (Badische).

Th, Zr, Gl, Y, Al, Cr. Pb. Cu, Fe, Ur		N° 1
Ce, Ni		N° 2
Bi, Zn, Hg		N° 3
Sn	Détruit.	

Bleu d'alizarine X (Badische).

Fe, Al	Non changés.	
Gl, Zr, Th, Cr	Teinture faible.	N° 1
Bi		N° 2
Sn, Pb, Hg, Y		N° 3

Vert d'alizarine (Badische).

Toutes les couleurs présentent la solidité N° 1

Al	Viré.	
Sn	Viré au violet.	

Vert malachite.

Toutes les couleurs sont totalement détruites.

Pyronine G (Leonhardt).

Ur	Viré au bois rose.	N° 2

Les autres couleurs sont détruites.

Bleu patenté (Meister).

Ni	Viré au gris clair.	

Les autres teintures sont totalement détruites.

Azovert (Bayer).

Ni, Zr, Th	Destruction presque complète.	

Les autres couleurs sont détruites.

Violet méthyle B (Badische).

Toutes les couleurs sont détruites; il reste des tons gris de teintes variées et claires.

Violet au chrome (Geigy).

Cu, Cr, Y, Th, Ce, Ni		N° 1
Gl, Zr, Al		N° 2

Eosine (Badische).

Co		N° 1
Ni		N° 2
Bi, Y, Zr, Th	Détruits.	

Solidité.

Rhodamine B (Badische).

Destruction plus ou moins complète de toutes les teintures.

Galléine (Badische).

Al, Y	Virés.	N° 1
Sn, Ni, Cr, Zn, Pb, Th, Zr, Gl		N° 2
Co		N° 3

Céruléine (Badische).

Sans changement sur toute la ligne.

Gallocyanine (Durand).

Ur, Zr, Th, Pb, Co	Non changés.	
Bi	Terni.	N° 1
Al, Ni, Fe, Ce, Cd, Zn		N° 1
Sn, Gl		N° 2
Hg		N° 3

Bleu méthylène.

Ur	Viré au gris foncé.
Bi, Hg, Sn, Ce, Cd, Zn, Zr, Th	Détruits.

Safranine (Badische).

Ur	Viré au bois rougeâtre.

Les autres couleurs sont détruites.

Rouge de Magdala (Durand).

Ur		N° 1
Zr, Th	Détruits.	

Benzoflavine (Oelher).

Ur	Viré au bois et plus foncé qu'avant l'insolation.

Le reste est plus ou moins détruit.

Carmin d'indigo.

Zr	Gris diminué des 3/4.	N° 3

Jaune mikado (Leonhardt).

Ni	N° 1
Fond	N° 1

Soudan G (Berlin).

Hg, Zr	Totalement décolorés.

Erica B (Berlin).

Ni	N° 1

Jaune de résorcine (Berlin).

Zr, Th, Cr	Totalement décolorés.

Ponceau acide (Durand).

Ni	N° 1

Jaune MG (Poirrier).

Y, Th, Cr	Dénaturés, virés au mode.
Bi, Cd	Virés au mode.

Solidité.

Rouge pour drap (Tuchroth de Bayer).

Cu	Violet sale.	N° 1
Co	Violet mode.	N° 1
Ni		N° 2

Ponceau 6 RB (Berlin).

Ni	N° 1

Noir diamant (Bayer).

Cu, Cr	A peine changés.	
Gl, Ni, Y, Zr, Th		N° 1
Bi		N° 3
Ur	Décoloré.	

Brun Bismarck.

Mn, Bi, Ur, Zr, Th	Décolorés.

Rouge de Saint-Denis (Poirrier).

Ni		N° 2
Bi	Décoloré.	

Chrysophénine (Berlin).

Ni	Non changé.	
Bi		N° 1

Congo GR (Berlin).

Ni	Viré et dégradé.

Benzoorangé (Bayer).

Ni	Viré au jaunâtre.	N° 1
Zr, Th, Y, Gl	Virés plus fortement au cachou vif. La résistance absolue, malgré cela, est voisine du N° 1.	

Violet diamine (Cassella).

Ni		N° 2
Fond		N° 1

Jaune de carbazol (Badische).

Gl	Monté au jaune olivâtre soutenu.	
Zr, Th, Ni, Cu, Cr	Résistance de premier ordre.	
Hg, Ur		N° 2

Bleu diamine (Cassella).

Ni, Co	Virés au violet.	N° 1
Th	Faux teint.	

Le fond a passé du bleu au gris bleu.

Dinitrosorésorcine.

Fe	N° 1
Co	N° 2

Nitrosonaphtol.

Cu, Mn, Co, Ni, Fe, Y	Non changés.	
Ur	Passé au cachou.	
Cr, Pb		N° 2
Bi, Zr, Th, Sn	Détruits.	

Dans le prochain numéro nous donnerons un travail des plus intéressants également dû à MM. Scheurer et Brylinski et ayant trait à la *Teinture des colorants immédiats sur 20 mordants métalliques.*

LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

Par M. O. PIEQUET.

DES ROUGES SUR LAINE

Si l'indigo et le pastel étaient les seuls produits couramment usités dans la teinture de la laine en bleu, les matières colorantes rouges étaient par contre plus variées.

La cochenille, le kermès, la gomme laque, la garance, permettaient au teinturier en grand teint d'obtenir tous les tons possibles de rose, de rouge et d'écarlate.

On distinguait dans le bon teint cinq sortes principales de rouge :

1° L'*écarlate de graine*, connu d'abord sous le non d'*écarlate de France*, et devenu plus tard *écarlate de Venise* ;

2° L'*écarlate de Hollande*, ou *écarlate des Gobelins* ;

3° Le *cramoisi* ;

4° L'*écarlate à la gomme laque* ;

5° Le *rouge de garance*.

On avait admis aussi parmi les couleurs grand teint le *rouge* ou *nacarat de bourre*, mais les nouveaux Règlements l'avaient exclu comme trop peu solide.

Il va sans dire que chacune de ces catégories comprenait toutes les nuances, de la plus claire à la plus foncée.

L'*écarlate de graine* était nommé ainsi parce qu'on l'obtenait au moyen du kermès, que l'on croyait être la graine de l'arbre sur lequel on le récoltait. Le nom d'*écarlate de France* avait été changé en celui d'*écarlate de Venise* parce que ce rouge, inventé en France, avait été peu à peu délaissé et était par contre devenu en faveur à Venise. Le kermès, qui sert de base à cette teinture, est un gallinsecte que l'on récoltait dans le midi de la France, et en Espagne dans les provinces d'Alicante et de Valence. On faisait autrefois un commerce assez important de cette sorte de cochenille, recherchée par les teinturiers d'Alger et de Tunis, qui l'achetaient aux négociants de Marseille. D'après Hellot, les draperies rouges des figures qu'on voit dans les anciennes tapisseries de Bruxelles et des autres manufactures de Flandre, sont teintes avec ce produit, et leur couleur, au bout de deux cents ans, n'a presque rien perdu de sa vivacité.

On réservait d'ailleurs aux tapisseries l'écarlate de graine, à cause de sa grande solidité, et bien que sa couleur fût moins brillante que celle de l'écarlate à la cochenille.

La laine destinée à être teinte en écarlate de graine était d'abord *ébrouie*, c'est-à-dire baignée et abreuvée dans de l'eau de son bouillante préparée à raison d'un demi-boisseau de son dans l'eau nécessaire pour le traitement de vingt livres de laine en écheveaux.

On sortait ensuite la laine du bain, et pendant qu'elle s'égouttait, on préparait un bain frais avec un cinquième d'*eau sure*, ou décoction de son aigrie, quatre livres d'alun de Rome pile, et deux livres de tartre rouge. On entrait dans le bain bouillant, et on y laissait la laine pendant deux heures, en la retournant fréquemment. Ici Hellot donne un conseil tout spécial aux teinturiers : lorsque le bain est en train de bouillir, il arrive souvent qu'il s'élève et sort de la chaudière, si l'on n'a soin d'abattre le bouillon en y jetant un peu d'eau froide, ou en y mettant promptement la laine.

Lorsque les teinturiers travaillent en grand, et qu'ils craignent cet accident, ils doivent avoir les jambes nues, parce que, s'ils viennent à être brûlés, l'eau bouillante ne séjournant pas, comme elle ferait s'ils avaient des bas, ils n'en sont pas si fort incommodés... Cette recommandation du savant académicien est peu suivie ; nous croyons au contraire que c'est avec raison que les teinturiers garnissent du mieux qu'ils peuvent le bas de leurs jambes, et qu'ils recherchent à cet effet les vieux pantalons à basanes sur lesquels l'eau glisse tout aussi bien que sur la peau nue.

La laine mordancée est levée, égouttée, et renfermée dans des sacs de toile, puis placée dans une cave pendant cinq ou six jours, ou même davantage. Cette pratique est encore suivie dans beaucoup d'ateliers ; le mordant pénètre mieux et donne des nuances plus pleines que si on lavait immédiatement pour teindre.

On préparait un bain frais, et lorsqu'il était tiède, on y mettait, pour une nuance bien pleine et bien fournie en couleur, douze onces de kermès par livre de laine, ce qui correspond à 75 % du poids de la laine. Si le kermès était trop vieux ou éventé, on en employait poids pour poids. Avant de mettre la laine à teindre dans le bain, on y passait une poignée de laine de rebut, qu'on y laissait bouillir quelques minutes. Cette laine se chargeait des impuretés ou crasses du kermès, et la partie à teindre avait une couleur plus vive.

La laine mordancée était alors plongée dans le bain de teinture, remuée continuellement et éventée de temps à autre. Au bout d'une heure, on la retirait et, après complet refroidissement, on la lavait à la rivière.

Le bain de teinture ne s'épuisait pas entièrement, et on pouvait faire une suite de nuances en ajoutant des quantités de kermès moindres que pour la première passe, pour obtenir des nuances pareilles. Lorsque les nuances devaient être différentes comme intensité, on opérait en commençant par la plus claire, ce qui permet-

tait de réserver pour les nuances foncées les parties manquées ou tachées. Il est à remarquer toutefois que les nuances claires au kermès étaient d'un usage restreint.

Après avoir teint les laines et avant de les laver à la rivière, on leur donnait quelquefois un léger savonnage à tiède, dans le but de *roser* la couleur. On employait aussi la composition d'étain lorsque l'on désirait que l'écarlate de graine eût plus de feu. Hellot affirme que la couleur teinte avec addition de cette composition est plus sujette « à se tacher par la boue et par les liqueurs âcres ».

On faisait aussi l'*écarlate demi-graine*; la laine était préparée comme nous venons de l'indiquer, mais la teinture différait : on employait moitié kermès et moitié garance. On obtenait ainsi une couleur extrêmement solide, mais d'une vivacité moindre que la première. C'était un rouge sang.

Malgré la solidité remarquable de l'écarlate de kermès, la mode en passa complètement, au point que la matière première ne se trouvait plus dans le commerce, et lorsque les teinturiers avaient à fournir cette nuance, ils la produisaient au moyen de la cochenille additionnée de bois de Brésil, au grand détriment de la solidité à l'air et à la lumière.

Hellot fit sur les applications du kermès en teinture un grand nombre d'expériences — cinquante, dit-il — essayant sur ce produit l'action de tous les sels et réactifs qu'il avait à sa disposition, mais ses travaux ne paraissent pas avoir eu grande portée pratique ; il dit en effet : « D'autres expériences encore plus variées que celles qu'on vient de décrire m'ont donné une infinité de couleurs ; mais comme elles ne présentent à la vue rien de plus beau que ce qu'on peut faire avec des ingrédients beaucoup moins chers que le kermès, je n'ai pas cru devoir les rapporter, parce que ce serait allonger inutilement ce Traité. »

L'écarlate couleur de feu, connu d'abord sous le nom d'*écarlate de Hollande*, puis d'*écarlate des Gobelins*, et dont Kunckel attribue la découverte au chimiste allemand Kuster, fut pendant longtemps la plus belle et la plus éclatante de toutes les couleurs de la teinture. Les procédés de préparation de cette importante couleur furent longtemps tenus secrets ; Gobelin fut le premier à pratiquer cette teinture en France. Les résultats obtenus paraissaient si extraordinaires que Gobelin fut véhémentement soupçonné d'avoir pactisé avec le diable. Nous trouvons dans *le Teinturier parfait*, page 125, un récit qui lève tous les doutes à cet égard.

« On rapporte des choses assez particulières de ce Gobelin, touchant son secret.

« On dit que pour l'avoir il fit un pacte avec le diable pour un certain temps, lequel étant expiré, celui-ci ferait de l'autre ce qu'il voudrait. Quelques années s'écoulent pendant que Gobelin fait valoir son secret, dont il tire beaucoup d'argent; mais enfin, le terme que le diable lui avait donné étant venu, on dit qu'un soir maître Gobelin, passant dans sa cour, une chandelle à la main, rencontra un homme habillé de noir — c'est toujours ainsi qu'on veut que le diable s'habille.

« — Arrête là, lui dit-il : te souvient-il de la promesse que tu m'as faite ?

« Gobelin, repassant dans son esprit ce que ce pouvait être, et se ressouvenant de la convention qu'il avait faite avec le diable, lui répondit :

« — Oui, vraiment, je sais bien ce que tu me demandes; mais ne puis-je pas avoir une heure de temps à moi pour me disposer à mourir ?

« — Point du tout, lui répondit le diable; je viens exprès pour avoir ce qui m'est dû.

« — Mais encore, lui répliqua Gobelin.

« — Chanson que tout cela, repartit le diable, il faut que tu viennes avec moi.

« — Hé ! de grâce, lui dit Gobelin, donne-moi donc seulement le temps que le bout de chandelle que je tiens en ma main soit usé ; après cela, tu feras de moi ce que tu voudras.

« Le diable, qui voyait bien que cela ne pouvait pas aller loin, se laissa enfin fléchir le cœur (si le diable peut être flexible) et lui accorda sa demande.

« Mais notre teinturier, qui songeait creux à ce qu'il ferait pour se sauver des mains du diable, s'avisa de jeter sa chandelle dans le puits, et, crainte que quelque démon n'y descendît pour l'aller querir, il appela du monde et fit combler ce puits sur l'heure. On dit que le diable, qui vit que Gobelin l'avait trompé, demeura tout sot, et que de rage il fit un bruit terrible dans la cour, et il disparut après. Gobelin, délivré de sa peur, se mit en état de rompre tout à fait la convention qu'il avait faite avec lui. On rapporte qu'il vécut encore quelque temps, se tenant toujours en garde contre les ruses de son ennemi, par une vie d'un véritable chrétien. »

Nous n'avons pas entendu dire que d'autres teinturiers aient imité Gobelin, pas plus dans sa manière d'acquérir des procédés que dans celle de régler ses dettes.

Notre excellent collègue et ami M. Ernest Lambert, dans sa *Visite aux Gobelins* parue dans un précédent numéro de cette *Revue*, indique un passage de Rabelais où se trouve expliquée l'origine de la renommée de l'escarlate des Gobelins, mais nous nous abstiendrons de le publier ; il ne peut que gagner à n'être pas connu.

Le Teinturier parfait donne de nombreux procédés de teinture en écarlate, qu'il dit tenir soit de Gobelin lui-même, soit d'un neveu du célèbre teinturier. Après examen, aucun de ces procédés ne nous paraît valoir la peine d'être imprimé à nouveau ; nous avons cité, au début du présent travail, des échantillons de ces descriptions. Nous pensons que l'auteur ne devait pas se faire beaucoup d'illusions sur la valeur réelle de ces recettes, bien qu'il les qualifie de « beaux secrets » ; il dit en effet : « Au reste,

entendra ce langage qui pourra, il ne peut néanmoins que faire plaisir aux soufflleurs, qui sont les vrais suppôts de la chymie. »

« Il n'y a point de teinturier, dit Hellot (1), qui n'ait une recette particulière pour faire l'écarlate, et chacun d'eux est persuadé que la sienne est préférable à toutes les autres. Cependant la réussite ne dépend que du choix de la cochenille, de l'eau qui doit servir à la teinture, et de la manière de préparer la dissolution de l'étain, que les teinturiers ont nommé *composition pour écarlate*.

« Comme c'est par cette composition qu'on donne la couleur vive de feu au teint de la cochenille, qui sans cette liqueur acide serait naturellement de couleur cramoisie, je vais décrire la manière de la préparer, qui m'a le mieux réussi.

« Je prends 8 onces (245 grammes) d'esprit de nitre (acide nitrique) qui est toujours plus pur que l'eau-forte commune, et de bas prix, employée ordinairement par les teinturiers.

« Je m'assure par les méthodes connues des chimistes qu'il ne contient point d'acide vitriolique (2). J'affaiblis cet acide nitreux, en versant dessus huit onces d'eau de rivière filtrée. J'y dissous peu à peu une demi-once (15 gr.) de sel ammoniac bien blanc, pour en faire une eau régale, parce que, comme on le sait, l'esprit de nitre seul n'est pas le dissolvant de l'étain ; enfin, j'y ajoute seulement deux gros (7 gr. 64) de salpêtre de la troisième cuite. On pourrait à la rigueur le supprimer, mais je me suis aperçu qu'il contribuait à unir la couleur, c'est-à-dire à la faire prendre plus également. Dans cette eau régale affaiblie, je fais dissoudre une once (30 gr. 6) d'étain d'Angleterre en larmes, que j'ai grenaillé auparavant, en le jetant fondu, d'un peu haut, dans une terrine pleine d'eau fraîche : mais je ne fais tomber mes petits grains d'étain dans le dissolvant que les uns après les autres, attendant que les premiers soient dissous avant que d'en mettre de nouveaux, afin d'éviter la perte des vapeurs rouges qui s'élèveraient en grande quantité et qui se perdraient si la dissolution du métal se faisait trop précipitamment.

« Ces vapeurs sont nécessaires à conserver, et, comme Kunckel l'avait observé de son temps, elles contribuent beaucoup à la vivacité de la couleur, soit parce que c'est un acide qui s'évaporerait en pure perte, soit qu'elles contiennent un sulfureux particulier au salpêtre, qui donne de l'éclat à la couleur. Cette méthode est beaucoup plus longue à la vérité que celle des teinturiers, qui versent d'abord leur eau-forte sur l'étain grenaillé, et qui attendent qu'il se fasse une vive fermentation, et qu'il s'en élève beaucoup de vapeurs pour l'affaiblir par l'eau commune.

« Quand mon étain est ainsi dissous peu à peu, la composition d'écarlate est faite, et la liqueur est d'une belle couleur de dissolution d'or, sans aucune boue précipitée ni sédiment noir, parce que je me sers d'un étain très pur sans alliage, et tel qu'il coule de la première fonte des fourneaux de Cornouailles, au lieu qu'il est rare de trouver de l'étain à petit chapeau qui ne laisse pas de sédiment noir au fond du vaisseau. Cette dissolution de l'étain, fort transparente quand elle est nouvellement faite, devient laiteuse et opaque dans les grandes chaleurs de l'été. La plupart des teinturiers sont dans l'opinion qu'alors elle est tournée, et qu'elle n'est plus bonne à rien. Cependant j'ai reconnu que la mienne, malgré ce défaut, donnait à l'écarlate la même vivacité que si elle fût restée limpide. De plus, par les temps froids, la mienne reprend sa première transparence. J'ajoute qu'il est nécessaire de la conserver dans des flacons bien bouchés d'un bouchon de cristal, de crainte que le plus volatil ne s'évapore.

« Le lendemain de la préparation de la composition, on fait le bouillon pour l'écarlate, qui ne ressemble point à celui dont j'ai parlé dans le chapitre précédent.

« Pour une livre de laine filée par exemple, on met dans une petite chaudière 20 pintes (19 litres) d'eau bien claire, qui soit de rivière, et non de puits ou de source trop vive. Lorsque l'eau est un peu plus que tiède, on y jette deux onces (61 grammes) de crème de tartre en poudre subtile, et un gros et demi (6 gr. environ) de cochenille pulvérisée et tamisée. On pousse le feu un peu plus fort, et lorsque le bain est prêt à bouillir, on y jette deux onces de composition. Cette liqueur acide change tout d'un coup la couleur du bain, qui, de cramoisi qu'il était, devient couleur de sang d'artère. Aussitôt que le bain a commencé de bouillir, on y plonge la laine, qui doit avoir été précédemment mouillée dans l'eau chaude, et exprimée : on remue sans discontinuer la laine dans ce bain, et on l'y laisse bouillir pendant une heure et demie, après quoi on la lève, on l'exprime doucement, et on la lave dans de l'eau fraîche. En sortant de ce bouillon, la laine est de couleur de chair assez vif, ou même de quelques nuances plus foncé, suivant la bonté de la cochenille, et la force de la composition.

« La couleur du bain est alors entièrement passée dans la laine, en sorte qu'il demeure presque aussi clair que de l'eau commune ; c'est là ce qu'on appelle le bouillon d'écarlate, et la première préparation que l'on doit faire avant que de teindre ; préparation absolument nécessaire, et sans laquelle la teinture de la cochenille ne tiendrait pas.

« Pour l'achever, on prépare un nouveau bain d'eau claire, car la beauté de l'eau importe infiniment pour la perfection de l'écarlate ; on y met en même temps une demi-once (15 gr.) d'amidon, et lorsque le bain est un peu plus que

(1) Hellot, *l'Art de la teinture*, p. 281 et suivantes.

(2) On emploie à cet effet une dissolution de nitrate de baryte, qui donne un précipité blanc avec l'acide sulfurique. O. P.

tiède, on y mêle six gros et demi (25 gr.) de cochenille, aussi pulvérisée et tamisée. Un peu avant que le bain bouille, on y verse deux onces de composition ; le bain change de couleur comme la première fois. On attend qu'il ait jeté un bouillon, et alors on met le bain dans la chaudière. On l'y remue continuellement, on l'y laisse bouillir pendant une heure et demie ; après quoi on la lève, on l'exprime, et on la porte laver à la rivière : l'écarlate est alors dans sa perfection.

« Il suffit d'une once de cochenille par livre de laine (soit 6,25 °/₀) pour avoir une couleur belle et suffisamment fournie, pourvu qu'elle soit travaillée avec attention, de la manière que je viens de dire, et qu'il ne reste aucune teinture dans le bain. Si cependant on la voulait encore plus foncée de cochenille, on en mettrait un gros ou deux (4 à 8 gr.) de plus, mais si on allait au delà, elle perdrait tout son éclat et sa vivacité.

« Quoique j'aie fixé la quantité de la composition, tant dans le bouillon que dans la teinture, il ne faut pas, à beaucoup près, regarder cette dose comme invariable ; l'eau-forte dont se servent les teinturiers est rarement d'une force égale ; on juge par là que si on la mêle toujours avec une égale quantité d'eau, la composition qui sera faite avec la plus faible ne fera pas le même effet que l'autre. Il y aurait certainement des moyens de s'assurer des degrés de l'acidité de l'eau-forte, comme, par exemple, de ne se servir que de celle dont deux onces dissoudraient une once d'argent (1) ; on pourrait par là réussir à faire une composition qui serait toujours la même : mais la qualité de la cochenille produira alors de nouvelles variétés ; et d'ailleurs, le peu de différence que cela cause ordinairement dans la nuance de l'écarlate n'est pas fort à considérer, outre qu'il y a moyen de la raccommoder et de la mener précisément au point que l'on veut.

« Si la composition est faible, et qu'on n'en mette pas la quantité que je viens de marquer, l'écarlate sera un peu plus foncé et plus nourri en couleur ; si, au contraire, on en met un peu plus, il sera plus orangé, et aura ce qu'on appelle plus de feu. On peut, pour lui donner cette nuance, y ajouter après coup un peu de composition, si on trouve qu'il prenne dans le bain une couleur trop foncée. Mais pour ajouter cette composition dans le bain, il faut en tirer la laine, et bien mêler la composition dans la chaudière ; car si elle venait à toucher une partie de la laine avant que d'être bien mêlée, elle ferait des taches. Si on trouve, au contraire, que l'écarlate a trop de feu, qu'il est trop orangé ou trop *rance*, il n'y a qu'à, lorsqu'il est entièrement achevé, le passer sur un bain d'eau chaude : ce bain le *rose* un peu, c'est-à-dire qu'il diminue de son éclat orangé. Si on y en trouvait encore trop, il faudrait ajouter dans ce bain d'eau chaude un peu d'alun de Rome.

« Quand on veut faire de la laine filée de toutes les nuances qui dérivent de l'écarlate, il ne faut mettre qu'environ la moitié de la cochenille et de la composition qu'on emploierait pour la même quantité d'écarlate plein ; on diminuera aussi à proportion la crème de tartre dans le bouillon ; on partagera la laine en autant de *flottes* ou d'écheveaux que l'on veut faire de nuances ; et lorsque le bouillon sera préparé, on y passera d'abord la laine qui doit être la plus claire, qu'on n'y laissera que très peu de temps ; on mettra ensuite celle qui doit être un peu plus chargée, qu'on y laissera plus longtemps ; et l'on continuera de la sorte jusqu'à la plus foncée : après quoi, on lavera les laines, et on préparera le bain pour les achever. Lorsqu'il sera en état, on y passera toutes ces nuances bouillies l'une après l'autre, en commençant toujours par la plus claire ; et s'il y en avait quelqu'une qu'on s'aperçût n'être pas assez chargée, en sorte que cela fît un tranchant dans la suite des nuances, on la repasserait dans le bain. L'œil juge très facilement de cette dégradation nécessaire dans les nuances, et il ne faut qu'un peu d'habitude pour réussir parfaitement dans leur assortiment.

« Il y a une circonstance dans la teinture de l'écarlate dont je n'ai point encore parlé, et qui mérite attention : il s'agit de savoir de quelle matière doit être la chaudière dont on se sert. Tous les teinturiers sont partagés sur ce point. On se sert en Languedoc de chaudières d'étain fin. Il y a à Paris plusieurs teinturiers qui s'en servent aussi. Cependant M. de Jullienne, qui fait des écarlates fort recherchés, ne se sert que de chaudières de cuivre jaune. On n'en a pas d'autre non plus dans la Manufacture des teintures de Saint-Denis. M. de Jullienne a seulement la précaution de placer un grand réseau de corde, dont les mailles sont assez étroites, dans la chaudière, afin que l'étoffe n'y touche point. Au lieu d'un réseau, on se sert à Saint-Denis d'un grand panier d'osier écorcé à claire-voie, qui est moins commode que le réseau, parce que jusqu'à ce qu'il soit chargé du drap ou de l'étoffe qu'on y doit plonger, il faut un homme à chaque côté de la chaudière pour appuyer dessus et l'empêcher de remonter à la surface du bain (1).

« Cette pratique si différente par rapport au métal dont on doit faire la chaudière m'a fait prendre le parti d'en faire l'expérience moi-même. J'ai pris deux aunes de drap blanc de Sedan, que j'ai teintes dans deux chaudières égales, dont l'une était de cuivre, garnie d'un réseau ou filet de cordes, et l'autre était d'étain. J'ai pesé, avec toute l'exactitude possible, la cochenille, la composition et les autres ingré-

(1) On voit quels services a dû rendre, dès le début, l'invention des aréomètres ! O. P.

(1) Ces détails donnent une idée peu avantageuse de l'ingéniosité des teinturiers du siècle dernier en matière d'installation. (O. P.)

dients. Je les ai fait bouillir précisément le même temps. Enfin, j'ai apporté toute l'attention nécessaire, pour que l'opération fût la même de tout point, afin que s'il s'y trouvait quelque différence, on ne pût l'attribuer qu'à la différente matière des chaudières.

« Après le premier bouillon, les deux morceaux de drap étaient absolument semblables, si ce n'est que celui qui avait été fait dans la chaudière d'étain paraissait un peu plus marbré, et moins égal; ce qui pouvait venir, selon toute apparence, de ce que ces deux aunes de drap avaient peut-être été moins dégorgées au moulin que l'autre portion des deux aunes. J'achevai mes deux morceaux de drap, chacun dans la chaudière où il avait été commencé, et ils devinrent tous deux très beaux. Cependant il était aisé de reconnaître que celui qui avait été fait dans la chaudière d'étain avait un peu plus de feu que l'autre, et que ce dernier était un peu plus rosé. Il eût été facile de les amener l'un et l'autre à la même nuance, mais ce n'était pas alors mon objet. Il résulterait de cette expérience, que lorsqu'on se sert de la chaudière de cuivre, il faudrait employer un peu plus de composition que dans la chaudière d'étain. Mais plus on met de composition, plus le drap est rude au toucher ; pour éviter ce défaut, les teinturiers qui se servent de chaudières de cuivre emploient un peu de *terra merita* (curcuma) drogue de faux teint, prohibée par les Règlements aux teinturiers du grand teint, mais qui donne à l'écarlate cette nuance qui est présentement en mode, c'est-à-dire de couleur de feu, que la vue a peine à soutenir. Il est aisé de reconnaître cette sorte de falsification, quand on en a quelque soupçon ; il n'y a qu'à couper un petit échantillon du drap avec des ciseaux, et en regarder la tranche : elle sera d'un beau blanc s'il n'y a point de *terra merita*, et elle paraîtra jaune, s'il y en a. On appelle tranche, en teinture, l'intérieur, la corde, ou le plus serré du tissu d'un drap. Quand ce tissu serré est teint, comme la superficie, d'une couleur quelle qu'elle soit, on dit que cette couleur *tranche*, et l'on dit le contraire, quand ce milieu du tissu est resté blanc. L'écarlate légitime ne tranche jamais.

« Comme le goût des couleurs varie beaucoup, que les écarlates les plus vifs sont présentement à la mode, et que, pour satisfaire l'acheteur, il faut que cette couleur ait un œil jaune, il vaut beaucoup mieux tolérer l'emploi du *terra merita*, quoique de faux teint, que de laisser mettre une trop grande quantité de composition pour porter l'écarlate à ce ton de couleur, parce que, dans ce dernier cas, le drap s'en trouverait altéré, et qu'outre qu'il est d'autant plus tachant à la boue, qu'il a eu plus de composition acide dans sa teinture, c'est qu'il se déchire plus aisément, parce que les acides raidissent les libres de la laine et les rendent cassantes.

« Il faut encore ajouter, que si l'on se sert d'une chaudière de cuivre, il faut qu'elle soit d'une propreté infinie. J'ai manqué plusieurs fois des échantillons d'écarlate, n'ayant pas, à dessein, fait écurer la chaudière. Je ne puis m'empêcher de condamner ici la routine de quelques teinturiers, même des plus fameux, qui préparent, vers les six heures du soir, leur bouillon dans leur chaudière de cuivre, et l'entretiennent chaud toute la nuit, pour gagner du temps, en y plongeant leurs étoffes le lendemain dès la pointe du jour; il n'y a aucun doute que le bouillon ne ronge la chaudière pendant la nuit, et qu'introduisant des parties cuivreuses dans le drap, la beauté de l'écarlate n'en souffre. Ils auront beau dire qu'ils n'y mettent la composition que quand leur drap est prêt à entrer dans le bouillon, la crème de tartre, ou le tartre blanc, qu'ils ont mis dès le soir dans le bain de leur bouillon, est un sel acide suffisant pour corroder le cuivre de la chaudière et y former un vert-de-gris, qui se délaye, à la vérité, à mesure qu'il se forme, mais qui n'en fait pas moins son effet.

« Il vaudrait donc beaucoup mieux se servir de chaudières d'étain, puisque sans étain on ne peut faire de l'écarlate ; une chaudière de ce métal ne peut que contribuer à sa beauté. Mais ces chaudières, suffisamment grandes, coûtent trois et quatre mille livres, ce qui est un objet, et dès une première opération, elles peuvent être fondues par l'inattention des compagnons. De plus, il est presque impossible de les jeter en moule, d'un si grand volume, qu'il ne s'y fasse des soufflures qu'il faudra remplir. Il est absolument nécessaire qu'elles soient d'étain fin. »

Ici Hellot décrit minutieusement, suivant sa coutume, les précautions à prendre pour ne pas fondre les chaudières d'étain en les laissant exposées au feu à sec ; nous en jugeons la reproduction inutile.

Le procédé que nous venons de décrire est encore employé à peu près sans modifications par beaucoup de teinturiers ; nous l'avons toutefois modifié en ce qui concerne la composition d'étain ; on commence par « faire le bain », c'est-à-dire par le nettoyer au moyen d'une « passe » de laine destinée à être teinte en noir, puis on teint en une fois avec cochenille, sel d'étain et acide oxalique. Les tons jaunâtres sont obtenus par une addition de flavine ou d'orangé II (Poirrier) et la teinture ainsi obtenue a toutes les qualités des anciens écarlates. Hellot donne aussi d'autres procédés de préparation de la composition d'étain : nos lecteurs en trouveront, et des meilleurs, dans le remarquable travail sur les mordants paru dans cette *Revue*, sous la signature de notre éminent collègue et ami M. Charles Gros-Renaud.

Nous ne suivrons pas non plus Hellot dans ses renseignements complémentaires sur la teinture en écarlate à la cochenille, et nous passerons au :

« *Cramoisi.* — Le cramoisi est la couleur donnée par la cochenille à la laine bouillie avec

l'alun et le tartre, qui est le bouillon ordinaire pour toutes les couleurs. Voici la méthode qui est ordinairement en usage pour les laines filées ; elle est presque la même pour les draps.

« On met dans une chaudière deux onces et demie (76 gr.) d'alun, et une once et demie (46 gr.) de tartre pour chaque livre de laine. Lorsque le tout commence à bouillir, on y plonge la laine, que l'on remue bien, et qu'on y laisse bien bouillir pendant deux heures : on la lève ensuite, on l'exprime légèrement, on la met dans un sac, et on la laisse ainsi sur le bouillon, comme pour l'écarlate de graine, et pour toutes les autres couleurs.

« Pour la teindre, on prépare un bain frais, dans lequel on met une once de cochenille pour chaque livre de laine : lorsque le bain est un peu plus que tiède, et lorsqu'il commence à bouillir, on y met la laine, qu'on remue bien sur les *lizoirs* ou bâtons, comme on a dû faire pour le bouillon, et on l'y laisse pendant une heure, après quoi on la lève, on l'exprime, et on la porte laver à la rivière.

« Si on veut en faire une suite, et qu'on veuille en tirer toutes les nuances, dont les dénominations sont purement arbitraires, on fera comme pour l'écarlate, c'est-à-dire qu'on ne mettra que moitié de cochenille, et on y passera toutes les nuances, l'une après l'autre, en laissant séjourner dans le bain les unes plus longtemps que les autres, et commençant toujours par les plus claires.

« La beauté du cramoisi est qu'il tire sur le gris de lin, le plus qu'il est possible, ou qu'il soit extrêmement rosé. J'ai fait plusieurs tentatives pour parvenir à porter le cramoisi à une plus grande perfection que la plupart des teinturiers n'avaient fait jusqu'à présent, et en effet, j'ai réussi à le rendre aussi beau que le cramoisi faux, qui est toujours plus vif et plus brillant que le fin. Voici le principe sur lequel j'ai travaillé. On sait que les alcalis *rosent* la cochenille, et c'est la première route que j'ai suivie. J'ai essayé le savon, la soude, la potasse, les cendres gravelées : tous ces sels, en effet, amènent le cramoisi à la nuance que je cherchais ; mais en même temps ils le ternissent et diminuent son éclat. Je me suis avisé de me servir d'alcalis volatils, et j'ai trouvé que l'esprit volatil de sel ammoniac faisait un très bon effet ; mais cet esprit était évaporé dans le moment, et il en fallait mettre dans le bain une quantité assez considérable, ce qui augmentait beaucoup le prix de la teinture. J'ai donc eu recours à un autre expédient qui m'a mieux réussi, et dont la dépense est un petit objet. C'est de faire entrer dans le bain l'alcali volatil du sel ammoniac, dans l'instant même qu'il sort de sa base ; et pour cela, après que mon cramoisi était fait à l'ordinaire, je le passais sur un nouveau bain, dans lequel j'avais fait dissoudre un peu de sel ammoniac. Dès que le bain était un peu plus que tiède, j'y jetais autant de potasse que j'avais mis de sel ammoniac, et ma laine prenait sur le champ une couleur très rosée et très brillante. Cette méthode épargne même de la cochenille ; car ce nouveau bain la fait monter, et on peut alors en mettre un peu moins qu'en suivant le procédé ordinaire : mais la plupart des teinturiers, même des plus renommés, rosent les cramoisis avec l'orseille, drogue de faux teint.

« On fait encore de très beaux cramoisis, en bouillant la laine comme pour l'écarlate ordinaire, et faisant ensuite un second bouillon avec deux onces d'alun et une once de tartre pour chaque livre de laine : on la laisse une heure dans ce bouillon. On prépare tout de suite un bain frais, dans lequel on met six gros (23 grammes) de cochenille pour chaque livre de laine : après qu'elle a demeuré une heure dans ce bain, on la lève, et on la passe sur-le-champ dans un bain de soude et de sel ammoniac.

« Lorsqu'un écarlate est taché, ou gâté, dans l'opération, par quelque accident imprévu, ou même lorsque la nuance a manqué, le remède ordinaire est de le mettre en cramoisi ; et pour cela, on ne fait autre chose que le plonger dans un bain où l'on a mis environ deux livres d'alun pour cent livres de laine. On passe promptement la laine sur ce bain, et on l'y laisse jusqu'à ce qu'elle ait acquis la nuance de cramoisi qu'on veut lui donner.

« Voici présentement la manière dont on fait en Languedoc une très belle espèce de cramoisi pour les draps qu'on envoie dans le Levant, mais qui n'est pas aussi rosé que celui dont je viens de parler, et qui approche beaucoup plus de l'écarlate de Venise.

« Pour cinq pièces de drap, on prépare le bain à l'ordinaire, y mettant du son s'il est nécessaire. Lorsqu'il est plus que tiède, on y jette dix livres de sel marin, au lieu de cristal de tartre ; et lorsqu'il est prêt à bouillir, on y verse 27 livres de composition pour l'écarlate ; et sans y ajouter de cochenille, on passe le drap sur ce bain pendant deux heures, sans discontinuer de le tourner sur le tour ou rouet, et sans qu'il cesse de bouillir. On le lève ensuite, on l'évente, et on le lave à la rivière, puis on fait un nouveau bain, dans lequel on met huit livres et trois quarts de cochenille pulvérisée et tamisée, et lorsqu'il est prêt à bouillir, on y jette 21 livres de composition. On y fait bouillir le drap pendant trois quarts d'heure, avec les précautions ordinaires ; après quoi on le lève, on l'évente, et on le lave. Il est d'un fort beau cramoisi, mais qui n'est que très peu rosé. Si on le veut plus rosé, on met dans le premier bain, servant à préparer, une plus grande quantité d'alun ; et dans le second, moins de composition : on ajoute aussi du sel marin dans ce second bain. L'usage apprendra facilement à faire, selon cette méthode, toutes les nuances dérivées du cramoisi.

« Après toutes les opérations de couleurs provenant de la cochenille, on trouve au fond

du bain de teinture une quantité assez sensible d'un sédiment fort brun qu'on jette avec le bain, comme inutile. Je m'en suis fait apporter pour l'examiner, et j'ai trouvé que celui des teintures en écarlate contenait une chaux d'étain précipitée : j'ai même revivifié ce métal, quoique, à la vérité, avec beaucoup de peine, en sorte qu'il n'y aurait aucun profit à répéter ce que j'ai fait. Les autres parties de ce sédiment sont les saletés du tartre blanc ou de la crème de tartre, unies avec des parties grossières des cadavres de la cochenille qui, comme on le sait, est un petit insecte. J'ai lavé ces petites parties animales dans de l'eau froide ; et, agitant cette eau, je recueillais, avec un petit tamis fin, ce que l'agitation de la liqueur faisait monter à la surface. De cette manière, j'ai séparé ces parties légères de tout ce qu'il y avait de terreux et de métallique. Je les ai fait sécher séparément, puis je les ai broyées sur un porphyre avec leur poids de nouveau cristal de tartre, et quand ce mélange a été réduit en poudre impalpable, j'en ai fait bouillir une portion avec un peu d'alun, et j'ai tenu pendant trois quarts d'heure, dans ce bain bouillant, un échantillon de drap blanc, que j'ai retiré au bout de ce temps, teint en fort beau cramoisi. Cette expérience m'ayant démontré qu'en pulvérisant la cochenille et la tamisant simplement, comme on est dans l'usage de le faire, on ne tire pas de cette drogue précieuse tout le profit qu'on en doit tirer, j'ai cru devoir communiquer ici cette découverte, exhortant les teinturiers, assez dociles, à en profiter.

« Je prends, par exemple, une once de cochenille, pulvérisée et tamisée à l'ordinaire ; je mêle avec elle le quart de son poids de crème de tartre bien blanche, bien cristalline, et bien sèche. Je mets le tout sur une écaille de mer ou sur un porphyre, et avec une molette de même dureté je broie ce mélange jusqu'à ce qu'il soit réduit en une poudre réellement impalpable. J'emploie cette cochenille ainsi préparée dans le bouillon et dans la rougie, soustrayant, du cristal de tartre que je dois mettre dans le bouillon, la petite quantité qui se trouve unie avec la cochenille. Ce que j'en mets dans la rougie ou bain de teinture, quoique mélangée avec un quart du même sel, ne fait aucun tort à cette couleur : il m'a paru même qu'elle en était plus solide. Ceux qui m'imiteront trouveront qu'il y a près d'un quart de profit. »

(*A suivre.*)

REVUE DES JOURNAUX

Blanchiment des tissus de coton en 4 heures, à la température de 140° C., sans circulation, par MM. Albert Scheurer et Albert Brylinski (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, mars 1898).

On sait la part importante que prend la circulation de la lessive dans le blanchiment des fibres textiles. Cette action mécanique a pour but d'émulsionner les corps gras et de les amener à un état de division extrême pour en faciliter la saponification.

La circulation se fait, en général, par simple filtration de la lessive à travers la masse du tissu. C'est le cas de tous les systèmes où la lessive, soutirée au fur et à mesure par en bas, est ramenée dans la cuve par en haut, de façon à maintenir constamment une couche de liquide au-dessus des pièces.

Dans certains systèmes, on a cherché, non sans quelque succès, à activer la circulation en imprimant aux lessives un mouvement alternatif de va-et-vient. La couche considérable de cellulose que la lessive doit traverser est le grand obstacle à vaincre : elle atteint jusqu'à 2 mètres d'épaisseur, suivant la hauteur des cuves, et constitue un véritable bouchon. Le lessive chemine principalement le long des parois de la cuve, se frayant un chemin plus facile dans les espaces nuisibles dont il est impossible d'éviter la formation pendant l'encuvage des pièces. C'est en ces points que l'action de la circulation se fait sentir le plus vigoureusement, et malgré l'impulsion mécanique, l'intérieur de la masse se soustrait généralement à son influence. C'est la cause qui condamne le blanchisseur, même quand il emploie la circulation activée, à prolonger la durée des lessives au delà du temps théoriquement nécessaire au blanchiment du coton.

Notre étude a été entreprise dans le but de délimiter, d'un peu plus près qu'on ne l'a fait jusqu'ici, l'efficacité de la circulation.

Les essais se faisant en petit, nous n'étions pas en possession d'un moyen pratique permettant d'établir la circulation telle qu'elle existe dans les grands appareils ; nous avons choisi, comme point de départ de nos études, une expérience faite par l'un de nous en 1884, dans des conditions de circulation médiocre, et d'où il résulte *qu'à la température de 140° et avec une lessive de soude caustique renfermant 30 grammes de soude à 38° B. par litre, on dégraisse et blanchit un échantillon de calicot en 4 heures.*

Cette opération a été exécutée dans un tube de verre mince placé dans un autoclave, au bain-marie. L'échantillon avait été comprimé avec ménagement, de manière à éviter les tassements ; il était presque libre.

Dans les essais suivants, les échantillons de calicot, mesurant 20 centimètres sur 40 et munis de taches de suif, sont, après acidage en acide sulfurique (0 grammes par litre à 60° C., 1 heure) et lavage, introduits dans 1 litre de lessive ; on les y manœuvre pendant 2 minutes, les plie en quatre et les enroule serrés sur eux-mêmes, puis on les introduit dans une chemise de calicot blanc. On les place, ensuite, dans des tubes de fer que l'on remplit de lessive et que l'on ferme hermétiquement.

La durée et la température ont été fixées uniformément, pour tous les essais, à 4 heures et 140° C. centigrades.

Soude caustique seule. — 1re *Expérience.* — Une série faite avec 15 grammes, 30 grammes, 60 grammes de soude, à 38° B. par litre d'eau, a donné une gamme ascendante très nette dans ses résultats, quant à la qualité du blanc. La solution à 60 grammes de soude donne un blanc acceptable.

Quant au dégraissage, il est uniformément atteint dans tous les termes de la série.

2e *Expérience.* — Addition de colophane à la lessive. — Essai d'un mélange de soude caustique et de sel de soude Solvay avec et sans colophane.

N° 1.	30 gr. soude caustique à 38° B.	+ Eau pour faire 1 lit.
N° 2.	30 gr. — — 2,5 gr. colophane.	+ Eau pour faire 1 lit.
N° 3.	23 gr. soude caustique à 38° B. 4 gr. sel de soude Solvay (équivaut à 7 gr. soude caust. à 38°).	+ Eau pour faire 1 lit.
N° 4.	23 gr. soude caustique à 38° B. 4 gr. sel de soude Solvay. 2,5 gr. colophane.	

Résultats. — C'est le mélange de soude caustique avec le sel de soude et colophane (n° 4) qui donne le meilleur résultat. Ensuite vient le mélange soude caustique et colophane (n° 2), puis la soude caustique seule (n° 1), enfin la soude caustique additionnée de sel de soude (n° 3).

Conclusion. — En présence de colophane, le remplacement de 7 grammes de soude par 4 grammes de sel de Solvay produirait une amélioration. Ce fait est à vérifier : la 3e expérience a été instituée dans ce but.

L'action de la colophane est considérable.

3e *Expérience.* — Série de lessives en remplaçant des proportions croissantes de soude caustique par leur équivalent de sel de soude en présence de colophane.

N° 1.	30 gr. soude caustique à 38° B. 2,5 gr. colophane.	+ Eau pour faire 1 lit.
N° 2.	23 gr. soude caustique à 38° B. 4 gr. sel de soude Solvay. 2,5 gr. colophane.	+ Eau pour faire 1 lit.
N° 3.	16 gr. soude caustique à 38° B. 8 gr. sel de soude Solvay. 2,5 gr. colophane.	+ Eau pour faire 1 lit.
N° 4.	9 gr. soude caustique à 38° B. 12 gr. sel de soude Solvay. 2,5 gr. colophane.	+ Eau pour faire 1 lit.

Résultats. — Cet essai ne confirme pas le précédent. Le n° 1 (lessive de soude caustique + colophane) est le seul sur lequel les taches de suif sont débouillies.

La qualité du blanc suit une marche régulière : le n° 1 offre le meilleur blanc ; le n° 4 (9 grammes soude + 12 grammes sel de Solvay + 2,5 colophane) est le plus mauvais. Les termes intermédiaires se classent entre les nos 1 et 4 d'une façon normale et le blanc obtenu est en raison directe de la quantité de soude caustique employée.

Conclusions. — Bien que ce système de blanchiment sans circulation soit susceptible d'irrégularités, malgré les précautions prises, on peut conclure spécialement de la 3e expérience, en raison du résultat parfaitement sérié des échantillons que : *à la température de* 140° C, *sans circulation, on peut blanchir et dégraisser le coton avec une lessive composée de* :

30 gr. soude caustique à 38° B. 2,5 gr. colophane.	+ Eau pour faire 1 lit.

tandis que *sans colophane*, on obtient à peu près le même résultat lorsque le tissu, au lieu d'être tassé sur lui-même, se trouve librement exposé à l'action de la lessive.

Note sur le jaune d'alizarine FS (1), par M. Jules Brandt. — Le jaune d'alizarine FS fut mis en vente, il y a quelques années, par la maison Durand et Huguenin, à Bâle.

(1) Pli cacheté n° 947, déposé le 4 janvier 1897, par M. Jules Brandt, à Josephsthal-Cosmanos, ouvert, sur sa demande, le 26 janvier 1898 et publié dans le *Bulletin de Mulhouse*, avril-mai 1898.

Cette matière colorante se présente sous la forme d'une pâte brune contenant 20 % de colorant sec.

Comme plusieurs de ses congénères, par exemple les jaunes d'alizarine RW et GG des Farbwerke à Hoechst, le jaune FS n'est pas un dérivé de l'anthracène, mais bien une matière colorante azoïque préparée par diazotation de la fuchsine et copulation du diazodérivé obtenu avec l'acide salicylique (1).

C'est ce dernier qui, par la position en ortho du carboxyle vis-à-vis de l'hydroxyle, communique à la matière colorante la propriété de tirer sur mordants métalliques, surtout sur mordant de chrome.

Par teinture sur tissu de coton mordancé en chrome, on obtient de jolies nuances jaune-laiton, lesquelles sont suffisamment solides au savon et à la lumière.

La laine et la soie se teignent directement, en nuances plus vives, sans l'entremise d'aucun mordant.

En impression sur coton, le jaune FS ne donne pas de résultats favorables ; on n'obtient que des nuances râpées et ternes.

Mais le principal intérêt de cette matière colorante réside dans sa façon de se comporter vis-à-vis de certains agents réducteurs comme le sel d'étain, et aussi de certains oxydants, comme le groupe prussiate rouge, chlorate et citrate alcalin.

C'est l'étude de cette action qui forme l'objet principal de cette note.

I. *Action du sel d'étain sur le jaune FS.*

Comme nous l'avons déjà vu, le jaune FS est une matière colorante azoïque obtenue par copulation du diazodérivé de la fuchsine avec l'acide salicylique.

Théoriquement, le sel d'étain, surtout à chaud, doit réduire la molécule, et même la scinder en acide salicylique et fuchsine.

C'est, en effet, ce qui arrive :

Imprimons, sur du tissu teint en jaune FS, du sel d'étain, à raison de 100 grammes par litre d'épaississant, nous verrons, après le séchage déjà, apparaître aux places imprimées la nuance caractéristique de la fuchsine, et un passage en vapeur de trois minutes suffira pour développer entièrement une nuance puce assez vive qui supporte facilement un savonnage à 50° centigrades.

L'intensité du puce est naturellement proportionnelle à la force de la teinture.

En imprimant le sel d'étain sur une nuance plus claire, obtenue par teinture en jaune FS d'un mordant de chrome faible, on obtiendra, au lieu de puce, un violet rose.

De cette réaction de la conversion du jaune FS en puce ou en violet par le sel d'étain, découle une série d'applications fort intéressantes pour le fabricant d'indiennes.

Ainsi, en teignant en jaune FS du mordant de chrome, sur lequel on a préalablement imprimé un enlevage blanc, soit seul, soit associé à du noir d'aniline, ou bien un mordant de chrome fort ou un demi-enlevage, et en donnant ensuite une deuxième impression avec une conversion au sel d'étain, on peut obtenir toute une série d'effets fort curieux et fort jolis, qu'il serait difficile, sinon impossible, de produire d'une autre manière.

Par exemple, imprimons sur tissu mordancé en chrome faible (mordant de chrome alcalin) un des-

(1) *Notice sur les produits de la maison Durand et Huguenin*, p. 28 et 29.

sin à 2 couleurs, blanc et noir. Imprimons par-dessus un fondu en acétate de chrome épaissi, passons en vapeur, dégommons en craie et teignons en jaune d'alizarine FS, puis recouvrons le tout d'un soubassement-conversion au sel d'étain en raison de 100 gr. par litre d'épaississant, passons en vapeur 3 minutes, puis par un bain de craie pour neutraliser l'excès de sel d'étain : nous obtiendrons ainsi un effet de dessin blanc et noir enlevé sur fond jaune-laiton, lequel est converti en puce et en violet par le soubassement, en puce là où on a imprimé le fondu, en violet sur le fond jaune clair.

On peut, naturellement, varier cette fabrication à l'infini.

Ainsi, on peut nuancer le jaune FS avec différentes matières colorantes. Par exemple, en teignant avec parties égales de jaune FS et de phénocyanine R, on obtient un vert, qui est converti par le sel d'étain en bleu violacé.

La conversion du jaune FS en puce par le sel d'étain peut s'opérer de même sur laine et sur soie. Les nuances y sont même plus vives que sur coton, mais le cadre des applications de cette réaction sur laine et soie est beaucoup plus restreint.

II. — *Action de l'enlevage oxydant au prussiate rouge et chlorate sur le jaune FS.*

Cet oxydant, composé de prussiate rouge de potassium, d'un chlorate et d'un citrate alcalin, d'acide citrique, et parfois aussi de carbonate de magnésie, qui est si fréquemment employé depuis quelques années comme rongeant sur couleurs au mordant de chrome, soit teintes, soit plaquées, à la hot-flue, est absolument sans action sur le jaune FS teint sur mordant de chrome.

Ainsi, si l'on imprime sur un vert obtenu par teinture d'un mélange de jaune FS et de bleu, par exemple de bleu célestine, cet oxydant alcalin, on obtient, après vaporisage, un enlevage jaune sur vert, le bleu célestine étant détruit par l'oxydant.

L'intensité du jaune dépendra, naturellement, de la force de la teinture.

En teignant ce vert sur mordant enlevé en blanc avec ou sans association de noir d'aniline, et en imprimant par-dessus l'enlevage oxydant, on obtient aussi des effets assez curieux.

On peut aussi combiner l'action du sel d'étain et celle de l'oxydant. Comme ce dernier réclame un vaporisage prolongé, il faudra diminuer la quantité de sel d'étain dans la conversion et n'en prendre que 50 gr. par litre d'épaississant.

Le tissu foulardé en mordant de chrome reçoit l'impression d'une fleur détachée en demi-réserve ou d'un ramage en enlevage blanc. Puis on passe en vapeur, dégomme et teint en un mélange de jaune FS et de phénocyanine R.

Ensuite, on donne la seconde impression à 2 couleurs : une conversion puce au sel d'étain, à raison de 50 gr. par litre, et l'enlevage oxydant au prussiate et chlorate.

Puis, on vaporise une heure, passe le tissu en craie, lave, savonne au besoin et sèche.

L'enlevage oxydant peut aussi être employé comme réserve sous la conversion au sel d'étain. Cette propriété peut aussi être utilisée pour obtenir de nouveaux effets.

Ces différentes réactions sont appliquées dans l'usine de Cosmanos depuis le mois de septembre 1896.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 8 avril 1898.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : MM. Jean Reber, André Dubosc, Faure-Biguet, Gascard père, Gascard fils, Kien, René Kœchlin, Lailler père, Lancesseur, G.-A. Le Roy, Michel, Monet, M. Lesueur, Piequet.

Absents et excusés : MM. Blondel, Ostrowki et Schultz.

Une lettre de M. Garçon demande la souscription de la Société industrielle pour son nouveau répertoire des ouvrages, brevets, etc., relatifs à la teinture et à l'impression. La souscription est de 100 francs, mais ne sera définitive que si le nombre des souscripteurs atteint un chiffre suffisant.

Le Comité de chimie est tout disposé à donner satisfaction à M. Garçon, qui est parvenu à mener à bonne fin une œuvre considérable et d'un grand intérêt pour les industries dont elle s'occupe. Ce travail, qui a été l'objet d'une haute récompense de la Société industrielle de Mulhouse, serait une précieuse acquisition pour notre bibliothèque. Il demande donc à la Société de vouloir bien y souscrire, si la disponibilité des fonds affectés aux acquisitions le permet, et en faisant remarquer que le paiement est échelonné sur deux ans.

Les *Annales de chimie analytique* envoient le procès-verbal de l'Assemblée générale du Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, dans lequel on rend hommage, comme l'a fait le Comité de chimie, à la mémoire de notre regretté collègue, M. Albert Schlumberger. Le Comité de chimie, à cette occasion, accepterait volontiers l'échange avec les *Annales de chimie analytique*, dans lesquelles on rencontre fréquemment de fort intéressants articles sur les procédés nouveaux d'analyse et d'essai.

M. André Dubosc présente au Comité une série complète d'écheveaux de soie artificielle teinte en couleurs diverses, claires et foncées, jusqu'au noir, et d'une beauté absolument comparable à celle de la soie naturelle. Notre collègue donne verbalement, en attendant le travail promis, des renseignements sur les diverses phases de la fabrication de la soie artificielle : cette industrie a pris un essor remarquable depuis l'abaissement des droits sur les alcools dénaturés. L'usine de Besançon produit quotidiennement 800 kilos de soie teinte, dénitrée, revenant à 18 francs le kilo.

Le Comité remercie M. Dubosc de sa communication et de la belle collection qui l'accompagne et dont il fait hommage à la Société industrielle.

M. Michel lit une note sur les observations qu'il a faites au sujet de la solubilité de la viscose. En diluant convenablement ce produit, il a pu en faire passer une partie à travers un filtre de papier. Le Comité remercie M. Michel, qui a joint à sa note plusieurs échantillons de viscose et de viscoïd. Sa note sera jointe au travail actuellement en collaboration entre plusieurs membres du Comité, ainsi que la traduction du *Journal de l'Institut Franklin*,

dont M. Kien a bien voulu se charger, et dont il présente au Comité la première partie.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 13 mai 1898.

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

Sont présents : MM. Jean Reber, président, Ch. Benner, Blondel, Buguet, Faure-Biguet, Houzeau, Kien, Kohn, Lailler père, A.-G. Le Roy, Piequet, Henri Schultz.

Lecture est donnée d'une lettre de M. G.-A. Le Roy, adressée au bureau de la Société, par laquelle notre collègue demande l'ouverture du pli cacheté déposé par lui le 2 mai 1890, enregistré sous le n° 269. Ce pli, transmis au Comité de chimie, est relatif à la préparation industrielle de l'acide chlorhydrique sans arsenic. Un brevet récent, basé sur les mêmes principes que ceux qui sont détaillés dans le pli, a motivé la demande d'ouverture. Après un échange de vues sur les diverses manières de précipiter l'arsenic sous forme de chlorure non volatil, question fort intéressante que notre collègue M. Houzeau a également étudiée autrefois au point de vue des recherches médico-légales, le comité demande l'insertion *in extenso* au bulletin de la lettre et du pli cacheté de M. G.-A. Le Roy.

M. Blondel présente plusieurs modèles de masques partiels destinés à préserver les ouvriers des poussières dangereuses. Ces appareils, formés d'une double paroi en aluminium perforé garnie de coton hydrophile, sont très légers et paraissent très pratiques. Leur emploi est tout indiqué pour les ouvriers chargés de manipuler des produits poussiéreux et particulièrement pour ceux qui secouent les cotons teints en jaune ou orangé de chrome.

M. G.-A. Le Roy fait fonctionner devant le comité une lampe à acétylène (lampe Chabaud) et lit une note y relative dont le comité demande la lecture en séance générale et la publication au bulletin.

Notre collègue présente en outre une série de tapisseries en carton gaufré avec application d'irichromatine.

Le comité remercie MM. Blondel et Le Roy de leurs communications; il adressera également ses remerciements aux éditeurs et aux auteurs des travaux suivants envoyés par le bureau :

Manuel pratique du teinturier, par J. Hummel et F. Domer; *L'amélioration des vins* et *Levures sélectionnées*, par J. Jacquemin.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 10 juin 1898.

La séance est ouverte à 5 h. 1/2.

Sont présents : MM. J. Reber, président; Blondel, André Dubose, Faure-Biguet, Gascard père, René Kœchlin, Kohn, Lailler père, G.-A. Le Roy, Piequet, Rivage, Henri Schultz. M. Bertin se fait inscrire comme membre du Comité.

La *Revue des produits chimiques* demande l'échange avec notre bulletin. Après examen du numéro spécimen envoyé par ce journal, le comité accepte l'échange, et, sur l'avis de plusieurs de nos collègues, il demande que le bureau veuille bien faire une semblable proposition à *la Science française*.

Une lettre d'un chimiste de Paris, relative à une demande d'emploi, est renvoyée au bureau de la Société avec prière de répondre au postulant par l'indication des annonces de notre Bulletin. En effet, malgré tout l'intérêt que présentent des cas de ce genre, le comité ne peut pas y donner d'autre suite : mais il verrait avec plaisir l'établissement d'un tarif réduit spécial qui pourrait rendre de réels services.

M. Blondel donne lecture d'une note sur l'enseignement professionnel, et sur le rôle que la Société industrielle de Rouen aurait à prendre dans la réalisation matérielle du but poursuivi depuis longtemps déjà par le comité de chimie.

M. Blondel est vivement félicité et remercié de son intéressant travail; le comité demande la réunion, l'insertion au Bulletin et le tirage à part à 50 exemplaires, après lecture en séance générale, des divers travaux ayant trait à cette importante question, ainsi que l'insertion, dans la partie bibliographique du Bulletin, de ceux qui n'émanent pas de membres de notre Société.

Le bureau voudra bien se charger de faire parvenir aux corps constitués compétents et à la presse les travaux de notre collègue, qui seront complétés par un plan d'études élaboré par une commission de six membres nommés séance tenante par le comité.

M. Le Roy entretient le comité des nouveaux perfectionnements apportés par MM. Octave Rochefort et Widz à leur transformateur électrique, que notre collègue a présenté il y a peu de temps à la Société industrielle.

La séance est levée à 6 h. 3/4.

MULHOUSE. — *Séance du 8 juin 1898.*

La séance est ouverte à 6 h. 20. — Présents : MM. Albert Scheurer, Delaharpe, Grandmougin, Jeanmaire, Nœlting, Oscar Schmerber, Henri Schmid, Cam. Schœn, Freyss; total : quatorze membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. le secrétaire donne lecture *in extenso* d'un travail très important de M. Maurice Prud'homme sur la teinture de la laine envisagée relativement à la constitution de cette fibre.

L'auteur étudie l'influence exercée sur la laine par les réactifs généralement employés pour le blanchiment et le mordançage de cette fibre, au point de vue des propriétés qu'elle manifeste en teinture vis-à-vis des colorants basiques ou acides.

Partant des travaux de Schützenberger sur la constitution des albuminoïdes, M. Prud'homme cherche à expliquer les modifications que subit la kératine sous l'influence de ces traitements et qui sont à même de fournir des données nouvelles sur la constitution probable de ce corps.

En représentant par le chiffre 100, le maximum d'intensité des teintures de chaque série d'essais, le tableau suivant rendra d'une façon approximative la moyenne des essais :

	Color. basiques.	Traitement.	Color. acides
I.....	50	SO^2	40
II.....	100	$SO^2 + H^2O$	50
III.....	30	$SO^2 + CO^3Na^2$	100
IV.....	80	$SO^2 + H^2O + CO^3Na^2$	90
V.....	20	H^2O	70

V correspond au tissu de laine débouilli à l'eau chaude.

La préparation du tissu qui conviendrait le mieux, au point de vue de l'intensité des nuances, à la fois

aux deux classes de colorants, serait donc celle du n° IV, consistant en un débouillissage, un traitement à l'acide sulfureux, suivi d'un traitement à l'eau oxygénée alcaline, et enfin un passage en sel de soude et un léger acidage.

Cette étude est accompagnée d'échantillons.

Le comité remercie M. Prud'homme de sa communication et en demande l'impression au Bulletin.

L'auteur du travail, devise *Ideal*, concourant au prix n° 56 (séance du 10 mars 1897), régulateur automatique pour étendage, propose, dans une lettre du 19 mai 1898, l'exécution de son appareil aux frais de la Société, en se réservant les droits d'auteur. Le comité, peu porté à faire cette expérience, rejette cette proposition et attend pour se prononcer que l'auteur ait exécuté lui-même son appareil et le lui ait soumis.

L'auteur du travail au concours *Vert et vieux* déclare, dans une lettre du 31 mai 1898, ne pouvoir faire connaître le traitement qu'il emploie pour le blanchiment de la laine. Le comité considère cette réponse comme le retrait de la demande de prix; il ne peut, en effet, se prononcer sur une question dont il ne connaît pas l'économie.

M. Albert Scheurer donne lecture d'un mémoire de M. Félix Binder sur le flambage des tissus au moyen des flammes de gaz aspirées. L'auteur débute par une notice historique sur la question; il examine les raisons qui ont provoqué l'insuccès des appareils aspirateurs proposés jusqu'à ce jour et termine par la description du dispositif qu'il a adopté et qui a assuré la bonne marche de sa nouvelle machine.

Le côté saillant de ce perfectionnement consiste dans le refroidissement des parois de l'organe d'aspiration qui se trouve placé en regard de la rampe à gaz. L'appareil de M. Binder travaille journellement depuis plus d'une année dans les ateliers de la Société de la Manufacture d'indiennes Emile Zündel à Moscou, et n'a donné lieu depuis ce temps à aucune critique, ni au point de vue de son fonctionnement, ni à celui des résultats obtenus.

Le mémoire est accompagné d'une table résumant les résultats des essais comparatifs que l'auteur a faits entre la nouvelle méthode de flambage et l'ancienne. L'examen des chiffres fait ressortir l'économie considérable de combustible et de temps qu'on peut réaliser au moyen de l'aspiration des flammes; le prix de revient du nouveau procédé est même inférieur à celui du grillage sur les plaques métalliques ou sur les cylindres chauffés au rouge.

Au mémoire sont joints deux planches détaillées et un petit modèle en bois qui faciliteront l'intelligence du texte. De plus, trois dessins montrent la disposition des appareils d'aspiration sur les machines à flamber, telle que l'ont adoptée les constructeurs, MM. Mather et Platt.

L'auteur soumet encore au comité une série d'échantillons de tissus de toute espèce qui permettent de comparer les effets du nouveau flambage avec ceux de l'ancien.

Conformément à la décision de l'assemblée générale, ce mémoire sera soumis au comité de mécanique.

M. Nœlting rend compte des résultats qu'il a obtenus en répétant les opérations décrites dans la demande de prix, devise *Quand même*, pour la production d'un succédané de musc. Aucun corps à odeur musquée n'a pu être séparé des goudrons formés; aussi l'auteur, M. Schmid, qui s'est fait connaître par une demande de brevet anglais, a été prié d'envoyer aux examinateurs des échantillons du produit final et des matières premières. M. Schmid n'ayant pas donné de réponse, le comité abandonne la question.

M. Jeanmaire a examiné le pli cacheté de M. Fourneaux sur un procédé de fabrication d'un article imitant le genre bleu indigo rongé et pense qu'il n'y a pas lieu de publier le pli datant du 23 juillet 1894, car le procédé a été suffisamment vulgarisé bien avant cette date.

Quant à la note de 1898, elle offre assez d'intérêt pour être résumée au procès-verbal.

On foularde la marchandise blanche dans le bain suivant :

Gros bleu.

12 lit. eau d'adragante 65/1000
28 lit. bleu d'alizarine S en pâte
28 lit. bleu indien W5 (Geigy)
118 lit. eau
20 lit. acétate de chrome 20° B.
1/2 lit. bisulfite de soude.

On sèche à la hot-flue, passe au mather-platt, puis vaporise une heure sans pression.

Suit l'impression du rongeant.

Rongeant.

8 lit. eau bouillante
6 k. acide citrique
3 k. carbonate de magnésie
à froid 3 lit. ammoniaque
24 lit. eau bouillante
24 k. chlorate de soude
50 gr. jaune naphtol (pour moyen)
16 lit. gomme insoluble épaisse
8 k. prussiate jaune de soude
16 lit. gomme insoluble épaisse.

On vaporise une heure sans pression en évitant une vapeur trop humide, lave et savonne.

Le rongeant se conserve indéfiniment et le procédé, une fois à point, fonctionne d'une façon régulière.

M. Jeanmaire ajoute que la substitution de prussiate jaune au prussiate rouge n'offre aucun avantage; de plus, le rongeant au prussiate jaune et chlorate a le désavantage d'affaiblir la fibre; cet inconvénient disparaît par l'emploi du prussiate rouge. Le comité prie M. Jeanmaire de lui présenter une note sur cette question.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 h. 1/2.

BIBLIOGRAPHIE

ZUR THEORIE DES FARBEPROCESSES (*Sur les théories de la teinture*). Inaugural-Dissertation de M. **Émile Rotheli**. Zürich, 1898 (1).

Les travaux qui forment la base expérimentale de cette intéressante thèse de doctorat ont été exécutés sous les auspices de notre collaborateur de la *Revue*, M. le professeur R. Gnehm, dans le laboratoire de l'École polytechnique fédérale à Zurich. Ce sont des contributions sérieuses à la théorie de la teinture sur l'interprétation de laquelle, on le sait, les savants sont toujours loin d'être d'accord. La monographie, embrassant une centaine de pages, se divise en trois parties principales : la première présente un exposé très complet et clair des différentes hypothèses émi-

(1) Voir aussi : *Zeitschrift für angewandt Chemie*, 1898, heft 21 et 22.

ses jusqu'à ce jour sur les phénomènes de la teinture, l'historique de cette question qui, avec l'apparition des matières colorantes de ces dernières années (couleurs directes), n'a fait que gagner en actualité, un chapitre bien traité, écrit avec beaucoup d'attrait et résumant parfaitement bien l'état actuel de nos connaissances; la seconde partie, la partie expérimentale, est consacrée à la reprise d'expériences de certains auteurs dans le but de les vérifier et à l'exposé de nouvelles expériences originales et inédites, propres à élucider davantage le mécanisme de la réunion de la matière colorante à la fibre textile, et enfin, le troisième chapitre résume toutes ces études sous forme de conclusions logiques et bien raisonnées, se rapprochant certainement le mieux, il faut l'avouer, de la réalité et de la vérité.

Pour en revenir au premier chapitre, j'en résumerai en deux mots le contenu qui, lui-même, constitue la quintessence de la vaste bibliographie publiée à ce sujet.

Différentes hypothèses sur la théorie de la teinture ont été faites jusqu'à présent. L'exclusivisme de ceux qui considèrent la fixation des couleurs comme un phénomène purement *chimique* (comme formation de sel) est certainement autant à désapprouver que le point de vue restreint de ceux qui se plaisent à l'envisager comme phénomène d'un ordre purement *mécanique* (adhésion). Plus plausible déjà est l'avis de ceux qui déclarent que le phénomène change avec la fibre, qu'il est du même ordre pour chaque fibre *en particulier*, mais non pas pour la *totalité des fibres textiles*.

Il y a un cachet particulier, sans cependant présenter une solution générale et satisfaisante du problème, dans l'hypothèse qui considère la fibre teinte comme une espèce de *solution solide* (*Starre Lösung*), et enfin, cette opinion réunit toutes les autres en elle, que la teinture ne saurait être un phénomène *d'un seul et unique ordre*.

M. Knecht et M. Vignon sont partisans de la théorie purement chimique, le premier ayant observé que la laine absorbe les couleurs acides dans des proportions moléculaires et que l'acide *lanuginique*, qui se produit en faisant bouillir la laine avec de l'eau, a la faculté de former des laques insolubles avec toutes les matières colorantes substantives; — le second, par suite de ses recherches thermochimiques qui l'amènent à considérer laine et soie comme amino-acides susceptibles de former des sels colorés insolubles avec les colorants basiques *et* acides. M. Reisse est arrivé à des conclusions analogues.

De nos jours, le principal représentant de la théorie mécanique est M. Georgievics, qui considère la teinture comme un phénomène analogue à la condensation des gaz sur les corps solides, phénomène pour lequel on a proposé le terme d'*absorption* (au lieu d'absorption). D'après lui, il ne se manifeste pas de proportions stœchiométriques dans la réunion de la fibre et du colorant — comme on devait s'y attendre en cas d'une véritable combinaison chimique, — et le produit qui en résulte, la fibre teinte, présente encore les propriétés respectives des parties constituantes. En outre, il est bien des corps, *indifférents* au point de vue chimique (argile, verre, amiante), qu'on peut *teindre* et, d'un autre côté, les colorants teints sur *fibres textiles* s'en laissent, dans bien des cas, détacher par simple sublimation ou par extractions aux solvants organiques.

Si les auteurs des théories indiquées ci-dessus avaient le tort de généraliser trop, M. C. O. Weber fut le premier à « individualiser », en considérant pour chaque fibre à part la teinture à un autre point de vue. Tandis que laine et soie fixent les matières colorantes substantives à l'état de *laques*, le noir d'aniline, le rouge de paranitraniline, etc., sont des précipités purement mécaniques, engendrés et déposés sur la fibre. Par contre, les couleurs directes fixées sur coton représentent des solutions de ces colorants dans le liquide des cellules végétales, et leur solidité relativement grande au lavage provient de leur extrême lenteur de diffusion.

C'est à M. Otto N. Witt que nous devons la définition de toutes les teintes comme une solution solidifiée fixe (*starr*), du colorant dans la fibre, l'acte de teinture rappelant comme phénomène l'extraction de certaines substances de leur solution aqueuse avec l'éther, la benzine, etc.

M. Rob. Gnehm enfin, dans ce dernier temps, s'est posé sur le point de vue le plus général et le plus rationnel en reconnaissant et en prouvant que la fixation des matières colorantes n'est pas à attribuer au même ordre de phénomène, pas même pour la même fibre et le même colorant.

C'est cette manière de voir qui est en même temps celle de M. Rötheli, l'auteur de la thèse qui nous occupe, et les preuves expérimentales qu'apportent les deux chimistes à l'appui de leur théorie et qui sont reproduites dans la deuxième partie de la monographie sont combinées au raisonnement judicieux de tous les *pro* et *contra*, de nature à convaincre surtout ceux des chimistes coloristes qui sont obligés de s'occuper de toute espèce de fibres et de matières colorantes. Le cadre de ce compte rendu est trop restreint pour entrer dans les détails de ces essais; indiquons-en donc seulement quelques-uns: par exemple, l'expérience principale pour prouver que la teinture est un effet de l'affinité chimique, c'est la préparation et l'isolement *in vitro* d'un grand nombre de composés salins analogues à ceux que contracte la fibre animale en se teignant. Pénétré de l'idée que la laine et la soie peuvent jouer vis-à-vis des matières colorantes, selon la nature de ces dernières, le rôle d'acide ou de base et contracter avec elles de véritables combinaisons salines colorées et insolubles, l'auteur a préparé des composés de *bases colorantes* avec des acides organiques relativement faibles, même des aminoacides, et des composés d'*acides colorants* (acide picrique), avec de faibles bases et aminoacides organiques. En choisissant ces bases et acides organiques incolores d'un *poids moléculaire élevé*, il les a rapprochés sous ce rapport de la fibre animale et établi une analogie entre cette dernière et d'autres corps organiques. Les stéarates, palmitates, etc., des bases de la série de triphénylméthane, de l'auramine, etc., sont des sels semblables à ceux que forme le principe acide de la laine et de la soie avec les mêmes bases, des corps insolubles et colorés; les aminoacétates, caproates, stéarates, palmitates, etc., copiant encore mieux la nature de la fibre animale, produisent des sels analogues avec les bases colorantes, et enfin peut-on obtenir nombre de composés chimiques entre couleurs acides respectives, acides colorants d'un côté et faibles bases aromatiques ou aminoacides de la série grasse de l'autre côté. Ainsi M. Rötheli a isolé le sel du jaune naphtol S avec l'aniline et la benzidine, de l'acide picrique avec la benzidine, l'acide aminopalmitique, etc. La possi-

bilité ou plutôt la probabilité que la fibre animale se combine pendant la teinture chimiquement avec les matières colorantes paraît ainsi être démontrée d'une façon nouvelle qui ne manque pas d'originalité.

Si nous ne citons qu'en passant quelques autres preuves que produit l'auteur pour l'existence d'une combinaison chimique entre fibre animale et principe colorant, par exemple, la manière de se comporter des couleurs fixées vis-à-vis des dissolvants (C^2H^6OH, etc.) par lesquels elles ne se trouvent qu'incomplètement enlevées, ensuite le fait que dans la teinture en couleurs basiques chlorhydrate de rosaniline, etc. la totalité de l'acide de ces dernières reste dans le bain, étant remplacé par l'acide libreux, qui produit la laque insoluble, et enfin cet autre fait qui s'y rattache, que les teintes de fuchsine, réalisées sur la fibre, sont « alkylisables », c'est-à-dire laissent remplacer de l'hydrogène par des radicaux alcooliques à la manière des *sels* ordinaires de rosaniline (et non pas de la rosaniline *libre*), — nous ne voudrions pas passer sous silence les belles expériences de M. Prud'homme, publiées dans le dernier fascicule de la *Revue*, sur la teinture et la constitution de la laine, expériences qui sont également éminemment propres à mettre en relief la profonde part chimique que prend la fibre animale à la formation de teintes de toute nature. En effet, le fait trouvé par notre collaborateur et présentant autant d'intérêt pratique que théorique, que le traitement de la laine débouillie par l'acide sulfureux, suivi d'un traitement à l'eau oxygénée, exalte l'affinité de cette fibre pour les matières colorantes *basiques*, tandis que, suivi d'un traitement au carbonate sodique, il favorise la fixation des couleurs *acides* (ponceaux, fuchsine S, etc.), plaide éloquemment pour la théorie chimique de la teinture. Il n'est guère admissible que le passage dans ces bains divers change la structure de la fibre ou varie autrement ses forces d'adhésion ou d'adsorption, etc., mais il change simplement ses fonctions chimiques d'où dépend l'attraction de telle ou telle matière colorante. D'établir en quoi consistent ces changements, n'est certes pas l'affaire de vaines spéculations sur le papier, mais l'objet d'expériences approfondies de laboratoire qui, seules, nous dévoileront les mystères de la constitution.

Nous ne saurions mieux faire, pour clore notre résumé, que de récapituler ici les conclusions auxquelles MM. Gnehm et Rötheli sont arrivés dans le courant de leur étude et auxquelles nous donnons notre approbation.

La teinture des différentes fibres textiles n'est pas à attribuer à un phénomène du même ordre. La teinture des fibres végétales ne repose pas (ou seulement en partie) sur les phénomènes de la coloration des fibres d'origine animale. Mais même dans ce dernier cas la nature du phénomène varie avec chaque cas particulier, et à côté de réactions chimiques qui se passent, il se manifeste l'effet de forces physiques, des effets d'adsorption, etc.

Sont donc :

1. Les teintes sur coton mordancé : des laques entre le colorant et le précipité mécanique qu'abandonne le mordant à la fibre.

2. Les couleurs aux pigments, ainsi que les couleurs azoïques produites sur la fibre, des précipités purement mécaniques (aussi le noir d'aniline S).

3. L'indigo et les couleurs substantives basiques appliqués sur coton sont dus à une adsorption dans l'esprit de la théorie Georgievics.

4. Les teintes directes de couleurs de benzidine sur coton : ce sont des dissolutions des sels colorants dans le liquide cellulaire, rendues possibles par leur faible rapidité de diffusion.

5. Teinture de la laine et soie à l'état mordancé : des laques des matières colorantes avec le mordant, fixé en partie mécaniquement, en partie chimiquement (sans que la fibre elle-même participe à la fixation, à moins qu'elle se trouve chimiquement combinée au mordant).

6. Teintes substantives sur fibre animale : sont des mélanges de composés chimiques avec des parties de colorant mécaniquement absorbé.

HENRI SCHMID.

Ch. Gros-Renaud. — DES MORDANTS EN TEINTURE ET EN IMPRESSION, 1 vol. cart. à l'anglaise, avec 60 échantillons. Prix : 10 fr.

Le premier volume de la *Bibliothèque de la Revue générale des matières colorantes*, etc., dû à M. Ch. Gros-Renaud, a pour titre *Des mordants en teinture et en impression*. C'est la réunion des articles que cet habile chimiste et excellent praticien avait écrits spécialement pour la *Revue*.

Le lecteur a pu apprécier la valeur de ces pages, toutes nourries de faits, d'observations inédites, et de remarques critiques judicieuses.

Les *mordants s'en vont*, pourrait-on dire, bien que la récente et copieuse étude de MM. A. Scheurer et A. Brylinski soit venue en enrichir le nombre. Je veux dire par là que bien des articles d'indiennes qui, il y a quelque vingt ans, se faisaient encore par teinture, se fabriquent actuellement par voie de vaporisage. Tous les chimistes qui ont connu ces temps presque lointains seront d'accord pour convenir que la méthode de fixation des matières colorantes sur mordants par voie de teinture se montrait peut-être plus apte à exercer l'esprit d'initiative et de recherche du chimiste.

Dans l'ouvrage de M. Gros-Renaud, différents exemples sont là pour démontrer l'ingéniosité des anciennes fabrications. Ces documents tirés de livres de fabrique seront certainement inédits pour la majorité des jeunes chimistes. Mais à côté de ces souvenirs du passé, ils trouveront aussi de nombreux exemples, tout à fait modernes, de la fixation sur mordants des matières colorantes les plus récentes.

C'est la réunion de ces deux ordres de faits qui constitue l'excellence du livre de M. Gros-Renaud, que nous sommes heureux d'avoir à recommander chaudement.

MAURICE PRUD'HOMME.

ERRATA.

Page 209, première colonne, première note du bas, lire : *albumoïdes* au lieu de *albuminoïdes*.

Page 210, première colonne, huitième avant-dernière ligne, supprimer : (*voir le texte*).

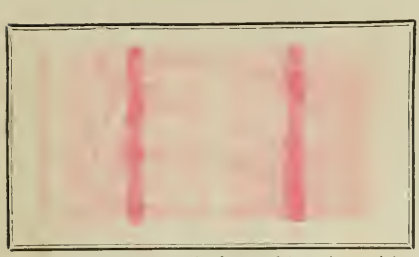
Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil, par Ed. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

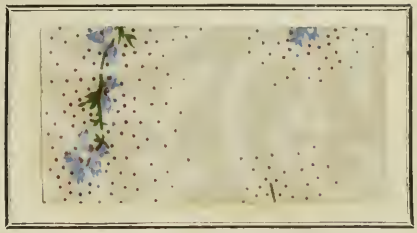
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 19. Tome II. 1er juillet 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VII.



N° 45. — Impression avec la viscose (fabrication anglaise, Grafton et Cie)



N° 46. — Impression avec la viscose (fabrication anglaise, Grafton et Cie).

N° 47. — Impression au tungstate de baryum (procédé Scheurer Lauth et Cie.

N° 48. — Impression au tungstate de baryum (procédé Scheurer Lauth et Cie).

N° 49. — Brun Paramine R. traité par le sulfate de cuivre (*Claus et Rée*).

N° 50. — Brun paramine R. traité par le sulfate de cuivre et exposé au soleil du 1er au 25 juin 1898.

N° 51. — Tissu de coton pour doublure, mercerisé par le procédé Lecomte et Deprés B. F. 270030

N° 52. — Tissu de coton pour doublure, mercerisé par procédé Lecomte et Deprès.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 20. — Tome II — 1er août 1898

L'IRICHROMATINE

NOUVEAU PROCÉDÉ INDUSTRIEL DE COLORATION SANS COULEUR MATÉRIELLE

Par M. Léon LEFÈVRE.

Qui n'a pas admiré ces magnifiques couleurs éclatantes, aux aspects changeants, d'une pureté admirable, dont la nature a décoré les élytres de certains insectes, les ailes des papillons, les plumes du paon, etc., et aussi celles qui brillent d'un si vif éclat sur cet amusement des enfants, la bulle de savon qui s'enlève dans l'air, parée de toutes les couleurs de l'arc-en-ciel.

Ces colorations, qui charment la vue, ne sont pas dues à des corps colorés : ce sont des jeux de lumière produits par des phénomènes appelés par les physiciens : phénomènes d'interférence ou des lames minces. Cette origine purement physique semblait exclure la possibilité de reproduire de pareilles colorations et surtout de les fixer d'une façon stable sur les objets. Eh bien, ce problème a été résolu d'une façon ingénieuse et très pratique par un savant bien connu pour ses travaux sur l'action physiologique des couleurs, M. Charles Henry, directeur du laboratoire de physiologie des sensations à la Sorbonne. Et ce qui rend la chose encore plus intéressante, c'est qu'elle est, par sa simplicité et son prix de revient minime, susceptible d'applications industrielles. Aussi une société s'est-elle formée pour breveter et exploiter les procédés pratiques pour fixer les couleurs d'interférence (1).

Avant d'indiquer les moyens employés, il est nécessaire de rappeler quelques principes de physique sur la nature des couleurs.

Couleurs lumières et couleurs pigmentaires. — La lumière qui nous paraît blanche est formée, en fait, par la réunion de sept couleurs qui constituent le spectre solaire, ce sont : le rouge, l'orangé, le jaune, le vert, le bleu, l'indigo et le violet. Ces couleurs, remarquables par leur éclat et leur pureté, sont appelées *couleurs lumières* ; chacune d'elles est caractérisée par une longueur d'onde déterminée, ou, plus correctement, par une durée de vibration (1), la lumière étant considérée comme une vibration de l'éther. Ces couleurs sont la base de nos sensations colorées, leur mélange produisant une infinie variété de nuances ; mais toutes ne sont pas nécessaires pour arriver à cette variété ; trois suffisent : le rouge, le vert, le violet ; ce sont les couleurs *fondamentales*.

De même, certaines couleurs, associées deux à deux, suffisent à donner la sensation du blanc ; on les appelle *complémentaires* ; ainsi se comportent le rouge et le bleu verdâtre, l'orangé et le bleu, le vert et le violet, et l'on dit que le bleu verdâtre est la couleur complémentaire du rouge, le bleu celle de l'orangé et le violet du vert, etc.

Les couleurs lumières sont des couleurs pures, d'une luminosité plus grande que les couleurs dites *pigmentaires* ou couleurs des corps. Pourquoi cela ? Il faut d'abord expliquer comment les corps, qui reçoivent tous de la lumière blanche, apparaissent si diversement colorés. Cela tient à ce qu'ils décomposent cette lumière en ses couleurs constituantes qui se trouvent absorbées en plus ou moins grand nombre, tandis que les autres, parfois une seule, sont renvoyées ou réfléchies au dehors, et par cela même communiquent aux corps leur propre coloration. Ainsi, l'alizarine fixée sur les tissus nous apparaît rouge parce qu'elle a la propriété d'absorber toutes les couleurs, sauf une qu'elle réfléchit et qui est la rouge, d'où sa nuance. Absorption et réflexion varient d'un corps à l'autre, et même pour le même corps, selon son état physique. De là cette extrême diversité de nuances que nous observons. La couleur réfléchie par un

(1) E. P. 1090197 D. P. A. K. 11134.

(1) Il faut observer, en effet, que lors du passage de la lumière d'un milieu dans un autre de densité différente, la longueur d'onde λ d'une couleur déterminée change, puisque la vitesse de la lumière V change : c'est ce qui résulte de la formule classique $\lambda = VT$. Ce qui ne peut pas changer, c'est la durée de la vibration T.

pigment est ordinairement la même que celle qu'il transmet. Dans certains cas, la couleur réfléchie est complementaire de la couleur transmise, c'est le cas de certaines solutions fluorescentes comme l'éosine; dans d'autres, les deux teintes sont voisines, comme dans le cas du violet résorcinique, qui est une oxazine. Chaque couleur du spectre correspond, avons-nous dit, à une longueur d'onde déterminée; s'il existait un corps qui, après avoir absorbé toutes les couleurs, pût renvoyer exactement et uniquement une longueur d'onde correspondant à une couleur donnée, sa couleur serait aussi pure, mais nécessairement moins lumineuse, que celle des couleurs lumières. Mais, en réalité, il n'en est jamais ainsi: les corps ne reçoivent jamais exactement une couleur d'une seule longueur d'onde, et en outre ils conservent une certaine partie de la couleur même qu'ils réfléchissent, de telle sorte que celle-ci n'est jamais pure, et est mélangée avec d'autres. C'est ce qui explique pourquoi les couleurs pigmentaires fondamentales sont : le rouge, le jaune et le bleu, au lieu du rouge, du vert et du violet, couleurs fondamentales des couleurs lumières, et aussi pourquoi celles-ci sont plus pures et plus lumineuses.

Les couleurs d'interférence, comme celles produites par réfraction ou diffraction, sont des couleurs lumières, d'où le merveilleux éclat des irisations qu'elles produisent.

Couleurs d'interférence. — On les reproduit le plus facilement avec des lames minces. Chaque fois, en effet, que la lumière rencontre une couche de matière transparente d'une épaisseur infinitésimale, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde, c'est-à-dire de l'ordre des fractions de millième de millimètre (microns), il y a interférence. Soit LL' une lame mince, tout rayon incident AB se divisera, à son entrée en B,

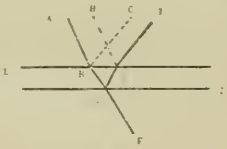


Fig. 165.

en un rayon réfléchi BC, et un rayon réfracté BD, qui à son tour, à sa sortie, se divise en un rayon réfracté DF et un rayon réfléchi DG. Celui-ci, en sortant, rencontrera un autre rayon réfléchi GI, et comme il sera en retard sur ce dernier de la distance BD + DG, il y a de grandes probabilités pour qu'il n'y ait pas accord dans les périodes de vibration: en d'autres termes, il interférera avec lui. Selon la valeur de BD — DG, c'est-à-dire suivant l'épaisseur de la lame, les vibrations s'ajouteront, se détruiront ou en général se composeront, et il en résultera ou obscurité, ou augmentation d'éclat, ou coloration nouvelle. Si la lumière incidente est simple, c'est-à-dire n'a qu'une seule longueur d'onde, les phénomènes ci-dessus ne produiront que des variations d'éclat: si la lumière est complexe, comme la lumière solaire, ces rayons résultants peuvent varier de coloration à l'infini, la nuance de ces colorations dépendant des grandeurs de BD — DG, c'est-à-dire de l'épaisseur de la lame mince. A mesure que celle-ci diminue, la nuance va du rouge au violet en passant par le vert et le bleu.

Il faut donc, pour produire des couleurs d'interférence, obtenir des lames minces. On les obtient dans les circonstances les plus diverses, dépôt d'oxyde de fer à la surface de l'acier recuit, avec les lames glycériques, par les dépôts électrolytiques connus sous le nom d'anneaux de Nobili, par l'action de l'hypochlorite de chaux et des réducteurs en général sur la fuchsine et certaines autres couleurs d'aniline, par le collodion convenablement dilué dans ces proportions :

Coton nitré	8
Alcool à 90°	690
Éther à 65°	302
	1000

et enfin en répandant sur l'eau une couche d'un corps gras, principalement l'huile d'olives, le pétrole, l'essence de térébenthine, etc.

C'est ce dernier procédé que M. Henry s'est proposé d'utiliser, le problème consistant à former des lames minces, très résistantes, parfaitement continues, et à les fixer solidement sur un support : papier, étoffe, verre, etc.

Tension superficielle des liquides. — Il est encore nécessaire d'expliquer pourquoi les essences et les huiles se répandent sur l'eau en couches minces. Ce phénomène est dû à l'existence d'une force appelée tension superficielle des liquides. Chaque liquide a une tension superficielle particulière par rapport à l'air et par rapport au liquide avec lequel il est en contact. Si l'on prend un liquide non miscible à l'eau et que la somme de ces tensions superficielles par rapport à l'air et par rapport à l'eau soit inférieure à la tension superficielle de cette dernière par rapport à l'air, on constate que ce liquide s'étale en couche mince sur l'eau et s'étend de tous côtés, tant que l'épaisseur de la couche formée n'atteint pas 1/20 de micron (millième de millimètre), qui est la mesure de ce que l'on appelle le rayon d'activité moléculaire, c'est-à-dire la distance — la même pour tous les corps — à laquelle se font sentir les attractions que chaque liquide exerce sur lui-même: avec l'huile d'olives, d'après lord Raleygh, l'épaisseur de la couche mince ne serait que 1/500 de micron.

Les hydrocarbures et les huiles essentielles, ayant une tension superficielle moindre que celle de l'eau, s'étalent sur celle-ci en couche mince et réfléchissent, par interférence, les couleurs du spectre. Mais ces liquides s'évaporent, et la coloration disparaît: de plus, il était im-

possible de les fixer sur un fond comme le papier, qui les aurait immédiatement absorbés. Il fallait donc trouver un moyen pour conserver l'épaisseur de la couche pelliculaire et augmenter sa résistance. L'inventeur y est arrivé en dissolvant, dans une essence convenable, certaines résines ou bitumes qui ont la propriété de durcir à l'air par oxydation sous l'influence de la lumière, tel le bitume de Judée et les térébenthènes; en même temps, ces corps s'insolubilisent plus ou moins dans leurs solvants, et ceux-ci, en s'évaporant, laissent une pellicule irisée fixe, qu'il n'y a plus qu'à recueillir sur un support approprié, le papier, par exemple.

Mais, outre la fixité, il fallait encore que la pellicule fût parfaitement continue, et cette seconde condition n'était pas facile à déterminer. Une étude attentive des particularités que l'on constate dans la formation de la pellicule colorée a permis de surmonter cette difficulté; voici comment. Quand on met sur l'eau une goutte d'une solution de résine dans un solvant, la couche mince qui en résulte, en s'étalant, rencontre, sur la nappe d'eau, des impuretés locales qui font varier la tension superficielle; il y a en ces points des changements de vitesse qui produisent une véritable agitation de la pellicule. D'un autre côté, si le solvant employé est plus ou moins soluble dans l'eau, en ces points, la résine se précipite, et la pellicule manque d'homogénéité et présente des solutions de continuité. Quand le solvant est soluble dans l'eau, en toute proportion, comme l'alcool, la précipitation est immédiate; avec l'essence de térébenthine, moins soluble, elle est plus lente; enfin avec la benzine, à peu près insoluble, elle est excessivement difficile. Il était donc indiqué de prendre la benzine pour dissoudre la résine.

Irichromatine. — Comme résine, on a recours particulièrement à la gomme Damar et au bitume de Judée; c'est la dissolution de ces corps dans la benzine qui porte le nom d'*irichromatine*. La vitesse d'évaporation de ces mixtures est très faible, et l'épaisseur de la pellicule est bien du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde; elle a été trouvée de $0^{\mu},1$, c'est-à-dire précisément la moyenne des longueurs d'onde des couleurs, le rouge ayant environ $0^{\mu},6$ et le violet $0^{\mu},2$. On peut même retrouver avec une remarquable approximation les longueurs d'onde des couleurs, en partant, ce qui est facile, de l'épaisseur de la lame mince d'irichromatine (1).

La pellicule ainsi produite, il fallait la fixer sur l'objet à iriser et la protéger suffisamment contre le frottement. On y arrive par un apprêt spécial; par exemple, pour le papier, on l'enduit d'une couche de gélatine insolubilisée par l'aldéhyde formique; la pellicule s'enlise sur ce fond mou à une très petite profondeur et se trouve ainsi à l'abri de toute friction superficielle.

Comme on le voit, l'irichromatine met en jeu les phénomènes les plus délicats de la physique et il fallait une grande connaissance de ces phénomènes, beaucoup d'ingéniosité et beaucoup d'habileté pour arriver à un résultat réellement pratique.

Mode d'emploi de l'irichromatine. — L'expérience fondamentale de l'irichromatine est très facile à répéter. Sur une planche servant de faux fond à une cuve carrée en zinc ayant une faible hauteur, on dépose le papier à iriser et on le recouvre d'eau. Sur cette eau, on verse une ou plusieurs gouttes d'irichromatine (gomme Damar ou bitume de Judée et benzine), et quand la pellicule est formée sur toute la surface de la cuve, ce qui est visible à de légers plissements, on laisse couler l'eau très lentement : la pellicule s'abaisse et vient se déposer sur le papier; on retire alors la planche sur laquelle repose le papier et on le porte au séchoir.

On varie les effets en imprimant à la pellicule divers mouvements, soit avec une palette, soit en sifflant sur la couche : chaque vibration se traduit par une coloration particulière, qui donne à l'ensemble un aspect des plus curieux. La variété des colorations et des dessins est infinie, et jamais le même effet ne peut être reproduit; c'est une des originalités du procédé.

Pour la fabrication industrielle, on procède mécaniquement. La mixture tombe goutte à goutte sur une cuve remplie d'eau; avec un couteau, on étire les bords de la pellicule pour en faire varier l'épaisseur, et par conséquent modifier la formation des couleurs. Dans la cuve, pénètre sous un angle très petit un ruban de papier déroulé mécaniquement et guidé par un rou-

(1) On détermine l'épaisseur e d'une pellicule à peu près monochrome, en connaissant, par une mesure directe, la surface S de la pellicule, la densité D de la résine, le poids p de la résine, contenue dans une goutte de mixture déposée à la surface de l'eau. — Il suffit de poser :

$$e = \frac{p}{DS}.$$

En supposant les rayons lumineux sensiblement perpendiculaires à la lame, et en considérant que, vu la petite épaisseur e de la lame, on peut regarder le chemin parcouru par le rayon incident, avant l'émergence, comme égal à $2e$, on a, pour la différence de phase entre le rayon incident d'une part et d'autre part le rayon émergent et le rayon réfléchi suivant la même direction, la valeur :

$$2e - \frac{\lambda}{2}.$$

Si cette différence devient égale à $2\frac{\lambda}{2}$, il y a, dans le rayon réfléchi, accroissement de l'intensité de la couleur caractérisée par λ. En posant :

$$2e - \frac{1}{2}\lambda = \lambda,$$

on trouve pour λ, en partant des valeurs connues de e et de la couleur cuise par λ, des nombres concordants remarquablement avec les mesures de l'optique. Réciproquement, on peut, de la longueur d'onde de la couleur réfléchie, tirer l'épaisseur e.

leau directeur. Par son mouvement lent, il entraîne la pellicule qui vient se fixer à sa surface, préparée comme nous l'avons dit; à sa sortie, le papier est séché à une douce chaleur, pour ne pas déterminer de fissures dans la pellicule de résine oxydée par l'air sous l'influence de la lumière : finalement, toujours par le même *train*, la bande, irisée cette fois, est embobinée à nouveau. Convenablement dirigée, une cuve permet d'iriser plus de 1000 mètres par jour à un prix de revient faible.

Le fond sur lequel vient se déposer la pellicule joue un grand rôle; les fonds noirs produisent des colorations intensives (échantillons n°s 55 et 56), les fonds clairs des colorations plus douces (échantillons n°s 53 et 54), les intermédiaires conduisent à des effets variables à l'infini. Il faut, pour bien voir l'irisation, que la surface soit assez grande et l'incliner; suivant l'angle, les nuances changent, ce qui donne une grande variété d'aspect à cette décoration.

Pour augmenter l'effet décoratif, le papier subit en dernier une action mécanique comme le gaufrage.

On peut associer aux couleurs d'irichromatine des couleurs pigmentaires, comme l'or, et aussi faire des réserves représentant des dessins ou des sujets, qui resteront neutres, entourés des irisations de l'arc-en-ciel.

On peut déterminer l'épaisseur suffisante et nécessaire que doit avoir la pellicule pour que la couleur pigmentaire apparaisse et prenne la place des couleurs d'interférence.

Si l'épaisseur diminue, celles-ci réapparaissent et on arrive ainsi, par certains tours de main, à marier les couleurs pigmentaires aux couleurs d'interférence et par là à augmenter encore la variété des effets que permet d'obtenir l'irichromatine.

Sur tissus, particulièrement mi-soie, l'irichromatine conduit à des effets de toute beauté, mais il y a encore certaines difficultés pratiques à surmonter pour arriver à les produire industriellement.

Autres emplois de l'irichromatine. — L'irichromatine permet d'obtenir des couches excessivement minces de bitume de Judée sur lesquelles l'action oxydante de la lumière est instantanée. M. Henry a eu l'idée d'en tirer parti pour la zincographie, procédé de reproduction des gravures qui consiste, comme on le sait, à exposer à la lumière une plaque de zinc recouverte de bitume de Judée : partout où la lumière a agi, le bitume est devenu insoluble dans la benzine; on peut donc enlever, avec ce liquide, les autres parties du bitume et laisser ainsi apparaître le dessin. Le bitume exige ordinairement un très long temps d'exposition à la lumière, à cause de son épaisseur; ce temps est très réduit par l'emploi de l'irichromatine.

Dans tous les autres cas, où l'épaisseur des couches de vernis déposé exerce une fâcheuse influence, on peut avoir recours à l'irichromatine (conservation des dépôts électrolytiques, des miroirs d'argent, des préparations microscopiques, etc.).

Entre des mains d'habiles expérimentateurs, l'irichromatine peut servir d'hygromètre et de thermomètre enregistreurs. En effet, la vapeur d'eau en se condensant, la chaleur en faisant se dilater ou fondre la pellicule, produisent des changements d'épaisseur et par cela même modifient les couleurs d'une façon extraordinairement sensible; il suffit en effet d'une variation de 0°,6 pour faire passer la teinte d'une extrémité du spectre à l'autre.

Enfin, des expériences récentes, poursuivies à Cherbourg par M. le lieutenant de vaisseau Courmes, sous les auspices du préfet maritime, démontrent que l'irichromatine, beaucoup mieux que l'huile de pétrole, répandue à la surface de la mer, empêche le *mouton* et protège le navire.

En résumé, les procédés de coloration à l'irichromatine consistent à se servir de la tension superficielle des liquides pour produire des pellicules colorées par les couleurs d'interférence et à fixer ces pellicules d'une façon pratique, par certains tours de main, sur les objets à iriser. Cette ingénieuse application d'un phénomène connu laisse entrevoir toute une rénovation dans la décoration intérieure de nos habitations; à ce titre, en dehors des curieux problèmes de physiologie des sensations colorées et de physique moléculaire qu'elle a permis de résoudre, elle méritait d'être signalée et expliquée avec détail.

LES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION EN 1897 [1]

Par M. A. BUNTROCK.

3e article.

IV. — LA TEINTURE DE LA LAINE.

1° Indigo.

Il résultait des recherches de M. V. H. Soxhlet [1] que la laine, ayant subi un traitement préalable au permanganate, se teint d'une façon plus intense dans la cuve; d'autres essais, portant sur l'action des agents oxydants en général sur

[1] Reproduction formellement interdite sans autorisation.

[1] Soxhlet, *Leipziger Färberzeitung*, 1891, p. 205.

la laine, toujours dans le but d'augmenter le pouvoir absorbant de la fibre pour le bleu de cuve par une oxydation antérieure, ont tous donné un résultat négatif. La laine, traitée par exemple par les chlorates, les hypochlorites, les composés du cérium et du didyme, qui avaient déjà été employés avec succès pour le noir d'aniline, ne présente pas une affinité plus prononcée pour l'indigo réduit et les nuances obtenues ne sont pas plus corsées. De plus, en reprenant les essais de Soxhlet, on constata finalement que les colorations plus intenses que l'on obtient par le traitement de la laine au permanganate ne viennent pas d'une oxydation de la fibre textile, mais d'un léger dépôt de bioxyde de manganèse brun précipité par ce traitement. En enlevant ce dépôt, par exemple en passant la laine dans une solution de bisulfite de soude, on voit facilement que ce pouvoir absorbant pour le colorant est resté le même.

D'après un brevet ultérieur de Soxhlet (1), les résultats sont tout autres si l'on combine l'action du permanganate, dans le bain d'oxydation, à celle d'un mordant approprié, comme le sulfite d'alumine ou le sulfite de chrome; on pourra passer directement du bain d'oxydation dans la cuve d'indigo, ou bien on traite d'abord par le permanganate, on fait suivre d'un traitement aux sulfites indiqués plus haut et on passe finalement dans la cuve. Les nuances bleues obtenues seront d'autant plus corsées que les solutions de ces ingrédients sont plus concentrées; de plus, le bleu de cuve, ainsi obtenu, est solide au lavage, comme l'indigo employé seul, et résiste même à l'action d'une solution concentrée de carbonate de soude.

Lors du passage de la laine traitée au permanganate dans un bain contenant le sulfite d'alumine ou de chrome, il y a dépôt des oxydes correspondants sur la fibre et ce dépôt insoluble se produit sans que l'on ait besoin d'augmenter la température du bain de mordançage: l'acide sulfureux, provenant des sulfites cités, enlève le bioxyde de manganèse hydraté précipité par le traitement au permanganate, tandis qu'il se dépose en même temps de l'oxyde d'alumine ou de chrome insolubles.

Quant à la question de l'indigo en général, nous en parlerons plus bas, à propos de la teinture du coton.

Le dosage de l'indigo a été traité dans cette *Revue*, I, 43 (Brandt), 155 (Grossmann), 360 (König), II, 26 (Brandt), 52 (Brylinski), 91 (Kurz), et *Bulletin de Mulhouse*, 1897, p. 331 (Brylinski).

2° Colorants teignant la laine non mordancée en bain acide.

Grâce aux efforts incessants des diverses fabriques de colorants artificiels pour produire du nouveau, du mieux et à bon marché, un grand nombre de colorants nouveaux ont été mis à la disposition du teinturier et de l'imprimeur dans le courant de l'année dernière (1). Voyons maintenant si la qualité en est en rapport avec la quantité.

a) **Colorants unissant bien :**

La classe si importante de colorants unissant bien, et permettant de nuancer même en bain acide bouillant ce qui convient à merveille aux couleurs mode, s'est enrichie des produits nouveaux suivants :

Azogrenadine S, azocoralline, bordeaux brillant S, lanafuchsines SG et SB, rouge sorbine et rouge tolane, bleu corsé, ériochlorine, ériogloucine.

Les colorants rouges, cités en premier lieu, rentrent dans la famille des couleurs azoïques et ils diffèrent très peu entre eux quant à leur constitution chimique ; les autres appartiennent à la classe des couleurs dérivant du triphénylméthane.

L'*azogrenadine S* (By), unissant très bien, est destinée surtout à la teinture des étoffes pour dames; très solide à la lumière, aux acides et aux alcalis ; dans la teinture des tissus à fibres mixtes, laine et soie, cette dernière reste à peu près intacte.

L'*azocoralline* (D) ressemble beaucoup à l'azogrenadine L de Bayer.

Le *bordeaux brillant S* (A) n'unit pas aussi bien que l'azofuchsine ou l'azocarmin, mais, somme toute, il se prête bien à la teinture en pièces et en écheveaux; il paraît que c'est surtout pour la teinture du velours mohair que ce colorant possède de précieuses qualités, en tant qu'il s'agit de nuancer ces étoffes.

Les *lanafuchsines S* et *G* (C), unissent très bien, même pour nuances mode très claires. Ces colorants se rapprochent beaucoup de l'azogrenadine et du rouge sorbine (*R. G. M. C.* 1898, éch.).

Le *rouge sorbine* (B) unit très bien, la solidité à la lumière ainsi que la résistance aux alcalis et aux acides est bonne.

Les *rouges tolane B* et *G* (K) teignent la laine en nuances rouge jaunâtre; ils unissent assez mal, mais, somme toute, ils répondent aux besoins courants.

Le *bleu corsé* (By) s'applique surtout pour nuances bleu marine et pour couleurs mode; il présente, en outre, l'avantage de ne pas provoquer de taches bronzées sur les tissus, même lorsqu'il est employé en solution concentrée. La solidité aux acides, aux alcalis et au soufrage est bonne.

L'*ériochlorine* (G) ressemble beaucoup à l'ériogloucine qui suit; quant à ses propriétés, la nuance en est un peu plus verdâtre.

L'*ériogloucine A* (G) est un colorant du triphénylméthane qui donne des nuances d'une pureté remarquable; destiné surtout à remplacer le carmin d'indigo, il unit sur écheveaux aussi bien

(1) D. R. 94015.

(1) Voy., dans cette *Revue*, l'article de M. Lefèvre, t. I, p. 362, 428. Dans l'énumération des différents colorants, nous nous servirons des abréviations employées dans cet article pour désigner les maisons productrices.

que sur pièces; très solide aux alcalis, mais peu résistant à la lumière, car la nuance devient terne au bout de peu de temps d'exposition; les autres marques d'érioglaucine sont presque toutes des mélanges (*R. G. M. C.* 1897, éch. n°s 6 et 29).

b Quant aux autres colorants teignant la laine en bain acide, et qui unissent moins bien que les précédents, vu leur nombre nous ne pourrons que les esquisser à grands traits, en mettant en relief leurs qualités spéciales.

Les *azoflavines FF* et *3G extra* (B) sont des modifications des anciennes marques d'azoflavine et leur application est la même, c'est-à-dire, en premier lieu, pour la soie, bien qu'elles se prêtent bien aussi à la teinture de la laine; elles l'emportent sur les marques antérieures par leur plus grande solubilité dans l'eau. On se rappelle que le désavantage de l'azoflavine, est de ne se dissoudre qu'au fur et à mesure que le colorant passe sur la fibre (*R. G. M. C.* 1897, éch. n° 77).

Le *bleu brillant* (D) paraît être un mélange ayant pour base le bleu de naphtazine, ce qui explique la concordance des propriétés chimiques et tinctoriales de ces deux produits.

Bleus indigo N et *SGN* (C). — Ces colorants font concurrence au carmin d'indigo; ils ressemblent, par leurs propriétés, au cyanol de la même maison et il est même probable qu'ils dérivent de celui-ci par des mélanges convenables. Ils unissent bien, et ils sont employés dans la teinture des étoffes pour dames.

Bleus lanacyle BB et *R*, *bleus marine lanacyle B* et *3B*, *violet lanacyle B* (C). — Ce sont des représentants d'un groupe de colorants azoïques qui se prêtent particulièrement à la teinture des étoffes pour hommes, par suite de leur solidité. On obtient avec les bleus lanacyle des nuances bleu marine; en les combinant convenablement avec d'autres colorants grand teint, on en fait des bruns, des olives, etc. Leur solidité à la lumière est remarquable, la solidité aux acides et aux alcalis est bonne, ils résistent assez bien au décatissage. Le bleu marine lanacyle est celui des colorants de ce groupe qui est le moins solide à la lumière. Les couleurs lanacyle, en général, peuvent être employées avec plus ou moins de succès dans la teinture de la mi-laine en un seul bain, la laine étant teinte en bain neutre. Par un traitement ultérieur au sulfate de cuivre, on arrive à augmenter la résistance au décatissage (*R. G. M. C.* éch. n°s 58, 59 et 60).

Bleus sulfone acide B et *R* (By). — Donnent des nuances très pures et se prêtent bien à la teinture en pièces. Excessivement solides à la lumière, sous ce rapport ils ne le cèdent en rien aux couleurs d'alizarine. La résistance à l'action des alcalis et des acides est bonne.

Le *noir palatin* (B) est destiné surtout à la teinture en pièces, de même que le noir brillant de cette maison. Il est solide au lavage et à la lumière, assez solide aux alcalis.

Les *noirs naphtol BB* et *4R* (C) diffèrent très peu du noir naphtol B de Cassella.

Les *noirs pour laine corsés 2B* et *3B* (A) ont un pouvoir colorant très prononcé; ils sont employés surtout pour la teinture en pièces et en écheveaux.

Le *noir phénol SS* (By) s'applique surtout pour la teinture en pièces, sa solidité est bonne; la nuance est d'un noir très pur tirant sur le violet, ce qui permet de l'employer pour nuancer les bleu marine foncés, par addition d'un vert acide et d'un violet acide. Ne teint pas les fils de coton mélangés à la laine. Un excès d'acide sulfurique dans le bain de teinture communique au noir une nuance rougeâtre désagréable; c'est pourquoi l'on fera bien d'employer de l'acide acétique.

Les *noirs patentés de Biebrich AN*, *4AN* et *6AN/K* donnent un noir très intense; employés pour la teinture en pièces et pour les filés de bonneteries.

Les *noir violet domingo SO* et *CO* (L) rendent de bons services pour la teinture en pièces; solides aux acides et aux alcalis, solidité moyenne au foulon. Un passage ultérieur en bichromate a pour effet d'augmenter l'intensité des nuances, mais il est assez difficile d'obtenir des teintes complètement uniformes avec ces colorants et les nuances ne sont pas d'une pureté hors ligne.

Les *noirs Soudan 2* et *3* (P) présentent de bonnes qualités tinctoriales; ce sont des mélanges d'un colorant noir violacé (noir naphtol ?) avec du vert et du jaune; solides aux alcalis, aux acides et au lavage, et destinés particulièrement à la teinture des fils à tricoter et des cachemires.

Ponceaux EC, *FR*, *FRR* et *FRRR* (C). — Se rapprochent, tant par leur nature chimique que par leur application, des autres marques de ponceau.

Les *ponceaux doubles 1R*, *2R*, *3R* (By) sont plus jaunâtres que l'ancienne marque 4R; ils sont caractérisés surtout par l'intensité des nuances et on les applique avec succès pour filés et flanelles bon marché. Pourtant les nuances sont moins pures que celles des ponceaux à la xylidine.

Les *violets formyle 6B* et *10B* (C) font suite au violet S4B de la même maison; apparemment ce sont des mélanges de ce produit avec le cyanol et, par suite, ils unissent mieux que la marque S4B qui unit assez mal au bouillon. Destinés au même emploi que l'ancienne marque, c'est-à-dire pour la teinture en pièces et pour la mi-laine en un seul bain.

Les *violets acide 1R extra*, *2R extra*, *3R extra* (By) représentent des marques nouvelles chimiquement définies; la marque 1R extra unit bien, 2R et 3R extra moins bien; ce dernier résiste très bien au foulon; la solidité aux alcalis est assez bonne.

Les *violets acide 3B extra et 4BG extra* (By) se rapprochent du violet acide 4B extra, mais ils s'en distinguent par leur solubilité plus grande et de plus ils unissent mieux, surtout

la marque 3B extra, que l'on peut employer par suite aux couleurs mode claires, ainsi que pour pièces, filés, etc. (*R.G.M.C.* 1897, éch. n°s 33 et 34).

Le *violet neutre O* (M) teint la laine en bain neutre, aussi bien qu'en bain acide ou faiblement alcalin ; la solidité au foulon et à la lumière est bonne. Sert de soubassement pour bleu de cuve.

Violet lanacyle B (C). — Voir les bleus lanacyle.

Le *vert acide 3B* (By) se rattache aux anciennes marques du vert acide par sa constitution chimique aussi bien que par ses propriétés ; il unit bien et il peut être employé par conséquent pour pièces aussi bien que pour filés. Sa nuance est un peu plus bleuâtre. Grâce à sa propriété de teindre la laine en bain neutre en présence du sulfate de soude, il rendra de grands services dans la teinture de la mi-laine en un seul bain. On l'emploie aussi dans la fabrication des laques, des papiers peints, etc.

Le *vert foulon S* (L) est destiné spécialement à la teinture de la laine en bourre et en pièces. Le mode d'emploi de ce colorant est assez singulier : il suffit de le délayer dans l'eau chaude et d'y travailler la laine (non mordancée) sans autre forme de procès, bien qu'il ne soit pas soluble du tout dans l'eau chaude ; on pourra le combiner par suite aux colorants teignant en solution faiblement acide ; afin d'épuiser le bain de teinture, on ajoute de l'acide acétique vers la fin de l'opération. Au point de vue chimique, c'est le sel ferreux d'un dérivé nitrosé du naphtalène.

3° Colorants teignant la laine mordancée.

Les nouvelles marques de *rouges pour drap BA*, *GA* et *3GA* (A) diffèrent très peu de celles qui se trouvent dans le commerce depuis des années.

Le *noir au chrome solide B* (A) donne sur laine non mordancée un noir violacé qui passe au noir bleu par un traitement au bichromate ; il donne de bons résultats pour la laine en bourre et pour fils de laine, mais il s'applique moins bien à la teinture en pièces, car il unit et il tranche assez mal. La nuance verdâtre de ce noir est d'autant plus prononcée que l'on emploie plus de bichromate pour le développement. La solidité est satisfaisante.

Le mode d'emploi du *bleu d'anthracène SWX extra* et *WGG* (B) est le même que pour les marques qui les ont précédés; pourtant les nuances obtenues sont plus vives et plus riches et il est à noter que le WGG unit très bien sur laine non mordancée, en bain acide.

Les qualités du *noir d'alizarine SRA* (B) sont les mêmes que celles des noirs d'alizarine S et SR, à part la solidité au chlore qui surpasse celle de ces deux marques ; se prête très bien à l'impression sur coton en donnant un noir très solide au savon.

Flavine diamant G (By). — Se rapproche en tous points de la flavine diamant connue, employée comme couleur grand teint pour laine ; elle en diffère par sa solubilité plus grande.

Le *vert d'alizarine cyanine E* (By) l'emporte sur la marque G extra par son prix moins élevé ; de plus il couvre mieux. Ces verts d'alizarine ont un grand intérêt pour les teintures grand teint (*R. G. M. C.* 1897, éch. n°s 21, 22, 23, 24 et 104).

Le *vert d'alizarine cyanine K* (By), qui donne des nuances vert bleuâtre, est destiné spécialement à l'impression sur laine ; très solide à la lumière.

L'*alizarine viridine* (By) est employée avec succès dans la teinture des tapisseries ; les nuances vertes que l'on obtient dans l'impression sur coton, en présence de l'acétate de chrome, sont solides à la lumière et au savonnage (*R. G. M. C.* 1897, éch. n° 105).

Ces colorants verts ont fait sensation, lors de leur apparition, fin 1896.

Le *brun d'alizarine rougeâtre* (By) est très solide à la lumière et au foulon ; donne de bons résultats dans la teinture des étoffes pour hommes, et dans l'impression sur soie ; il peut servir aussi à nuancer d'autres colorants.

Le *brun d'alizarine G* (By) diffère très peu du brun d'alizarine R.

Le *rouge pour laine B* (C) donne des nuances rouges bleuâtres dont la solidité au foulon et à la lumière est bonne.

Le *jaune d'anthracène R* (C) approche de fort près le jaune d'anthracène C de la même maison. Même emploi, les nuances sont jaune orangé.

Quant aux *bruns acide d'anthracène B*, *R*, *G* et *N* (C), il n'y a que du bien à en dire : très solides au foulon et à la lumière ; la marque G donne un brun assez jaunâtre.

Noirs acide d'anthracène LW et ST (C). — Donnent des nuances noires solides au foulon et assez solides à la lumière ; la marque LW donne un noir corsé, ST un noir bleu.

Les *phénocyanines B*, *R*, *V* et *VS* (D. H) s'appliquent en premier lieu à l'impression sur coton ; les nuances varient du bleu rougeâtre au bleu verdâtre. (*R. G. M. C.* 1897, éch. n° 4).

Le *bleu indoalizidine* (H) est assez solide au lavage et la lumière.

Le *jaune salicine 2G* (K) se rapproche du jaune salicine G de la même maison et il en partage les bonnes qualités.

L'*isochrysamine* (Griesheim) fait suite au jaune au chrome de cette maison ; ses qualités sont les mêmes, et la nuance est d'un jaune verdâtre ; elle peut être employée pour impression sur coton.

V. — LA TEINTURE DE LA SOIE.

Parmi le grand nombre de colorants nouveaux de l'année 1897, il n'y en a qu'un seul qui fût destiné spécialement à la teinture de la soie : c'est le *gris pour soie* (M). On teint en bain de savon coupé à l'acide sulfurique, et il est à remarquer que les nuances ainsi obtenues résistent très bien à l'action de l'eau.

VI. — LA TEINTURE DU COTON.

1° Indigo.

Dans le but d'économiser l'indigo dans la teinture du coton et du lin, M. Cabiati [1] propose d'imprimer sur les tissus, avant la teinture en cuve, des raies en forme de réseau ou tout autre système de rayures ou de points en employant une couleur bleue ou noire meilleur marché que l'indigo, cette couleur présentant, d'ailleurs, les mêmes qualités de solidité; tels sont le noir d'aniline, la céruléine, etc. Les tissus ainsi imprimés sont teints à la cuve, et, après teinture, le tout fait l'effet d'un bleu foncé; l'alternative du dessin et du fond donnant au tissu un aspect veloute. Il est à remarquer que non seulement il y a économie d'indigo, mais que le reflet métallique bleuâtre caractéristique pour l'indigo est conservé, dans ce genre de teinture, dans toute son intégrité. Ce tour de main n'est pas nouveau du reste.

Un événement de grande portée, pour les teinturiers et les imprimeurs aussi bien que pour les fabricants de colorants artificiels, a été la mise en vente de l'indigo synthétique par la Badische Anilin und Sodafabrik en 1897, dix-huit ans après la célèbre synthèse de M. de Baeyer.

La persévérance, le travail assidu des chimistes de cette maison, lui ont permis enfin de rendre la synthèse de l'indigo pratique au point de vue technique aussi bien qu'au point de vue commercial, et de livrer aux consommateurs un produit dont l'indigo naturel, importé en Europe depuis des siècles, ressent déjà la concurrence sérieuse pour certaines spécialités, surtout dans l'impression. Il est vrai que la production de l'indigo synthétique est encore assez limitée pour le moment et les importateurs, les commerçants en indigo naturel ne seront pas obligés de changer de métier dans le courant de l'année; mais enfin, le premier pas est fait et notre siècle a été si fertile en surprises scientifiques qu'il ne serait pas étonnant que la lutte mémorable entre la garance et l'alizarine artificielle se renouvelât pour l'indigo. Une synthèse plus pratique encore et ce sera fait !

En tous cas, ce seront les consommateurs qui profiteront de cette rivalité entre les fabriques de colorants artificiels d'une part et les producteurs de l'indigo naturel dans l'Inde, à Java, en Amérique d'autre part; car il est évident que les producteurs défendront de leur mieux leur existence menacée, par une culture plus rationnelle de la plante et par des procédés plus industriels de fermentation et de fabrication en général (*R. G. M. C.* 1897, p. 218).

Il a été question plusieurs fois dans cette *Revue* des avantages et des inconvénients de l'indigo synthétique; nous y renvoyons nos lecteurs pour de plus amples détails; du reste, un jugement définitif ne pourra être porté que lorsqu'on disposera de plusieurs années d'expériences et d'essais multiples.

Pour les nuances claires, l'indigo synthétique rivalise déjà maintenant avec succès avec l'indigo naturel, et la pureté et l'intensité invariables de ses tons lui ont fait gagner du terrain dans l'impression du coton. Il est clair que la teneur constante en indigotine du produit artificiel, qui ne nécessite aucune analyse, donne au consommateur une certaine garantie qui le met à couvert de ce côté-là, car les teinturiers en indigo savent bien que la teneur en indigotine du produit naturel varie entre des limites très espacées.

Dans ces derniers temps, on s'est plaint de ce que l'indigo artificiel ne donnait pas de bons résultats pour la teinture de la laine, surtout en nuances foncées; nous verrons bien dans l'avenir si ces plaintes sont fondées (*R. G. M. C.* 1898, p. 226).

On a cité aussi, comme désavantage principal de l'indigo artificiel, l'absence de certaines substances qui accompagnent l'indigotine dans l'indigo naturel, en premier lieu le rouge d'indigo, ensuite le brun d'indigo et la colle d'indigo que l'on croit être indispensables pour la production d'un bleu de bonne qualité. Dans une circulaire spéciale, la Badische a réfuté cette objection (Voy. *R. G. M. C.*, II, p. 196).

2° Noir d'aniline.

La maison C.-H. Böhringer et Sohn propose d'employer le lactate d'aniline [1] au lieu du tartrate, employé fréquemment pour la production du noir d'aniline; le lactate d'aniline est très soluble et ne forme pas, après séchage, un dépôt blanc et croûteux, comme le tartrate, dépôt qui se redissout difficilement dans un milieu saturé de vapeur d'eau et sujet, par conséquent, à donner un noir peu uniforme. Afin d'éviter l'action funeste de l'acide chlorhydrique sur la fibre, C.-H. Böhringer propose en outre de remplacer l'acétate d'alumine par le lactate correspondant.

Les avantages de cette modification ne sont pas assez marqués pour faire changer de méthode du jour au lendemain.

Toujours dans le but d'éviter l'action des acides corrosifs sur la fibre durant l'oxydation, M. Eberle [2] ajoute du formiate d'alumine au bain d'imprégnation pour noir d'aniline. Par suite de la stabilité relative du formiate, ce dernier n'éprouve aucune décomposition jusqu'à 30 à 35° C, c'est-à-dire jusqu'au moment où se produit la formation des produits d'oxydation de l'aniline; alors seulement il y a dédoublement en acide formique libre et en un formiate basique et finalement en alumine hydratée et en acide libre, et celui-ci est attaqué à son tour

[1] Cabiati, D. P. 90267.

[1] D. P. 96600.

[2] *Deutsche Patentanmeldung*, E. 4379.

par les produits acides provenant de la décomposition du chlorate, en donnant de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide chlorhydrique dont l'action serait moins funeste. Même objection que pour le brevet précédent.

Le procédé V.-G. Bloede (1) n'est pas assez important pour que nous le citions ici.

3° La production des couleurs azoïques directement sur la fibre.

Les méthodes et modifications pour la production de colorants azoïques directement sur la fibre ont été travaillées avec succès dans le courant de l'année 1897 ; le nombre des brevets qui s'y rattachent est considérable, et nous serons obligés de traiter ce chapitre dans une étude spéciale. Nous y étudierons la production des colorants sur la fibre dans la teinture et dans l'impression, les modifications que l'on a fait subir aux colorants sur la fibre même par diazotation et copulation avec des amines et des phénols convenables, ou bien par l'action de la paranitraniline diazotée, et enfin nous y parlerons aussi des diazoïques stables dont la préparation est une conséquence nécessaire de l'emploi de plus en plus étendu des colorants dans le genre du rouge de paranitraniline.

4° Couleurs directes pour coton.

Le *brun colombia R* (A) donne sur coton des nuances brun rougeâtre ; diazoté sur la fibre et développé avec le *m.*-diaminotoluène, il passe au brun intense solide, ce qui l'a fait employer dans la teinture de la bonneterie.

Noirs chromamile B, BB et *F* (A). — Après traitement au bichromate et au sulfate de cuivre, on arrive à des nuances noires très corsées et solides.

Le *noir Zambèse BR* (A) peut être employé soit comme colorant direct, soit encore comme couleur développable sur la fibre ; enfin l'on peut faire agir le sulfate de cuivre sur le colorant fixé directement, ou bien sur le colorant diazoté et développé sur la fibre même. C'est cette dernière méthode qui donne les meilleurs résultats ; en employant comme développateur le β-naphtol, c'est surtout la solidité au lavage qui en profite, tandis qu'en développant avec le *m.*-diaminotoluène, c'est la solidité à la lumière qui devient remarquable.

Vert oxamine M, vert oxamine foncé M, grenat oxamine M, bordeaux oxamine M, brun oxamine M, et *bleu oxamine foncé M* (B). — Mélanges qui rendront service dans bien des cas.

Le *noir pour coton B* (B) donne des nuances résistant bien aux acides et aux alcalis, assez solides au lavage, mais peu solides à la lumière, et qui deviennent rougeâtres par un traitement au sulfate de cuivre et bleuâtres par le bichromate, sans que, toutefois, leur solidité en soit augmentée.

(1) Br. américains 588387 et 588388.

Le *jaune direct R* (By) est un colorant bon marché, solide aux alcalis, aux acides et au chlore, assez solide à la lumière, qui peut être employé aussi comme rongeant jaune des couleurs d'alizarine au moyen de corps oxydants.

Au moyen du *vert benzo G* (By), on obtient des nuances vertes très pures, résistant assez bien au lavage et à la lumière ; la solidité aux alcalis est sensiblement supérieure à celle des autres verts directs qui se trouvent dans le commerce (*R. G. M. C.*, 1897, éch. n°s 47 et 48).

Le *brun benzonitrol G* (By), développé avec la paranitraniline diazotée, ou plus simplement avec le *développateur pour benzonitrol en pâte*, produit spécial qui contient la paranitraniline sous une modification particulièrement apte au diazotage, donne des bruns très solides au lavage, solides aux acides et à la lumière.

Bleu noir benzo au chrome B (By). — Comme le fait prévoir le nom, c'est par un traitement ultérieur au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre qu'on atteint l'effet maximum ; il est alors très solide à la lumière et au lavage, solide aux acides et aux alcalis. On a essayé avec succès d'ajouter de l'aniline au bain combiné de chromate et de sulfate, dans le but de produire simultanément du noir d'aniline. La nuance du colorant non oxydé sur la fibre est d'un bleu marine très vif, dont la solidité au lavage et aux acides est très remarquable en tant qu'il s'agit d'un colorant direct.

Le *noir diazo BHN* (By) partage en tous points les qualités excellentes du noir diamine BH.

Le *noir diazo 3B* (By), diazoté sur la fibre et développé à l'aide des développateurs connus, et traité ensuite au sulfate de cuivre, donne des nuances remarquablement solides à la lumière et au lavage.

Ce qui caractérise les *noirs pluton B, G et R* (By), c'est que les bains de teinture sont épuisés presque entièrement ; en traitant ensuite par le bichromate (sans addition de sulfate de cuivre), on augmente encore la solidité au lavage, qui est déjà très bonne de prime abord.

La solidité à la lumière, aux alcalis et aux acides est bonne. C'est surtout la marque G qui mérite de fixer l'attention ; elle dépasse de beaucoup R et B et par l'intensité et la richesse des nuances qu'elle donne, et par leur solidité à la lumière, au lavage et aux acides.

La *dioxyrubine* de Bindschedler ressemble beaucoup à la géranine Bayer ; solide aux alcalis et aux acides, mais peu solide au lavage, après un séjour prolongé dans l'air elle présente souvent des stries jaunâtres.

Le *bleu diaminéral R* (C) présente beaucoup d'analogie avec le bleu noir benzo au chrome (By) cité plus haut, pour l'emploi et les qualités.

Quant au *bleu d'acier diamine L* (C) il donne des nuances bleu verdâtre solides ; employé surtout dans la teinture de la mi-laine en un seul bain.

Le *violet oxydiamine B* (C) résiste assez bien à

la lumière et au lavage : il paraît employé surtout pour nuancer *R. G. M. C.*, éch. n° 35 et 36).

Noir bleu diamine R (C). — Nuances bleu marine, dont la solidité est à peu près la même que pour le bleu diamine BX.

Le *noir azodiamine B* (C) se rapproche beaucoup du noir diamine BH de la même maison, mais les nuances en sont plus foncées.

Le *noir diamineral B* (C) donne un noir brun très solide, lorsqu'on le traite sur la fibre par le bichromate et le sulfate de cuivre.

Le *diaminogène BR* (C) ne diffère du diaminogène B que par sa nuance un peu violacée.

A l'aide du *noir diamine nitrazol B* (C), on peut obtenir un noir brun solide au lavage et aux acides, assez solide aux alcalis, en développant avec la paranitraniline diazotée.

Jaune cureuphénine et *orangés de chlorophénine R et RR* (Cl). — Colorants directs solides à la lumière, aux alcalis et au chlore (*R. G. M. C.*, 1897, éch. n° 17 et 18).

L'*azopurpurine G* (D) est solide aux alcalis, assez solide à la lumière et au lavage, peu solide aux acides.

La *citronine diphényle G* et le *jaune solide diphényle* (G) présentent de bonnes qualités de solidité : la résistance au lavage est encore augmentée par un traitement ultérieur au bichromate. La citronine donne des nuances jaune verdâtre, le jaune solide est plus rougeâtre.

Bruns diphényle BB, BN, GN, R, RB et *RG* (G). — Ils sont, pour la plupart, pourvus de bonnes qualités (mélanges). Par l'action du bichromate et du sulfate de cuivre, la solidité au lavage devient excellente.

Les *bleus indigo directs BN, B, NK* et *BK* (Soc. p. l'ind. chim.) donnent des nuances assez solides au lavage, à la lumière, aux acides et aux alcalis. En diazotant sur la fibre et en développant ensuite, on obtient des nuances bleues très solides au lavage. Ces colorants ne se prêtent pas à l'action du bichromate.

Bleus naphtamine B, 2B, R, 2R, 3R, 3B et *5B* (K). — Colorants assez solides : 2B, 3B et 5B sont susceptibles de se diazoter sur la fibre, en donnant par développement des nuances solides à la lumière, aux alcalis, aux acides et au lavage. 3B et 5B donnent un bleu verdâtre.

Le *vert direct CO* (L) ressemble aux autres colorants verts directs pour coton.

Le *bleu Tolède V* (L) teint en nuances bleues assez pures, dont les propriétés sont à peu près les mêmes que celles des bleus benzo ou diamine.

Le *brun pégu* (L) teint non seulement le coton, mais aussi la laine et la mi-laine. La nuance sur laine est très solide au foulon et ressemble au brun d'anthracène.

Rouge brillant dianol (Lev.). — Présente beaucoup d'analogies avec le rouge toluylène.

Bruns dianol R, Y, YY et *brun noir dianol* (Lev.). — Sont assez solides au lavage et à la lumière, mais peu solides aux alcalis et aux acides. Le brun noir dianol donne, par l'action du bichromate et du sulfate de cuivre, un brun jaunâtre très solide au lavage.

Les *bleus dianil B et R* (M) sont assez solides à la lumière, au lavage, aux alcalis et aux acides.

Noirs dianil G et R (M). — Produits sérieux, solides à tous les points de vue ; par copulation sur la fibre avec la paranitraniline diazotée, on obtient un noir très corsé ; avec la benzidine tétrazotée un noir bleu.

Le *rouge diazamine 4B* (Fabrique de produits chimiques de Delft) est identique à la benzopurpurine 4B du brevet français 167876. On fera bien de lire le brevet français de Khulmann et Rapp 267030 (1), d'après lequel l'usine néerlandaise prétend fabriquer le rouge diazamine ; il est impossible de préparer un colorant homogène d'après le procédé indiqué.

Le *rouge toluylène* (Oehler) donne des nuances très pures, semblables aux géranines et aux érikas ; caractérisé par sa résistance au chlore, mais il est moins solide à la lumière que les colorants cités.

Quant aux colorants suivants : *Orange oxamine G, écarlate oxamine B, rouges oxamine B et MT, violets oxamine RR, BBR, GR, MT et GRF, bleus oxamine BB, MD, BT et BF, noirs oxamine BR, M, MT, MB et MD, ainsi que l'héliotrope direct B* (F. R.), ils ne présentent pas d'avantages marqués par rapport aux colorants analogues dont on s'est servi jusqu'ici. La nuance de quelques colorants de ce groupe n'est rien moins que belle.

5° Colorants basiques.

Les *rhéonines A et N* (B) sont employées en première ligne pour la teinture du cuir ; s'appliquent moins bien à la teinture du coton mordance au tannin. Leurs qualités correspondent à peu près à celles de la phosphine ; pourtant les nuances de cette dernière sont un peu moins rougeâtres.

Le *brun au tannin B* (C) trouve le même mode d'emploi que le brun Bismarck ; sa solidité est sensiblement la même.

Bleu Sedan (K). — Présente beaucoup d'analogies avec le bleu pour coton 2R (By).

Bleu solide cristallisé S (L). — Se rapproche du bleu nouveau, dont il partage les qualités.

Jaune janus R, bruns janus B et R, rouge janus B, bordeaux janus B, gris janus B, bleus janus G et R, verts janus B et G (M). — Ce sont des colorants très basiques, dont la plupart représentent un type nouveau de couleurs disazoïques résultant de la copulation de bases aminoammonium et des colorants monoazoïques dérivés de la safranine ; ils sont destinés en premier lieu à la teinture de la mi-laine, mais ils teignent aussi le coton mordancé au tannin d'après des procédés spéciaux.

La teinture de la mi-laine avec les colorants

(1) *Rev. gén. des mat. col.*, I, p. 403.

janus sera traitée dans un chapitre spécial. Les fabricants, Meister, Lucius et Brüning, attachent une grande importance à ces produits, c'est pourquoi nous donnons quelques détails.

Couleurs janus sur coton. — Première méthode : On teint d'après la méthode courante pour colorants basiques, sur coton mordancé, au tannin et à l'antimoine.

Deuxième méthode : Les colorants janus teignant le coton non mordancé, comme c'est le cas pour la plupart des colorants basiques ; on en profite pour teindre le coton en présence du sulfate de soude ou du sel marin. A cet effet, on acidule le bain de teinture avec 1,5-2 lit. d'acide acétique ou avec la quantité équivalente d'acide sulfurique par 1000 lit., puis on ajoute le colorant et enfin 10 à 20 k. de sel marin. On entre la marchandise à l'ébullition et on maintient à cette température durant 3/4 ou 1 heure. L'acide ajouté a pour effet d'empêcher la base insoluble du colorant d'être précipitée : c'est pourquoi il faut éviter tout excès d'acide qui empêcherait une partie du colorant de se fixer sur la fibre. Il faut éviter de même un excès de sel marin, parce que ces colorants sont précipités facilement par les sels. Il s'ensuit que l'on ne doit ajouter le colorant que peu à peu, lorsqu'on se sert plusieurs fois du même bain de teinture, en attendant chaque fois que le colorant ajouté précédemment se soit fixé sur la fibre.

Troisième méthode (1) : On teint directement sur coton non mordancé (2e méthode) et on passe ensuite dans un bain bouillant, contenant, pour nuances claires, 4 % de tannin, 2 % de tartrate et 2 % d'acide oxalique ; pour nuances moyennes, 6 % de tannin, 3 % de tartrate et 2 % d'acide oxalique ; pour nuances foncées, 8 % de tannin, 4 % de tartrate et 2 % d'acide oxalique. On maintient au bouillon pendant 1/4 ou 1/2 heure et alors les colorants basiques fixés sur la fibre y forment une laque tannin-antimonique sans qu'ils eussent été enlevés par le liquide bouillant avant sa formation.

Il paraît, d'après les inventeurs, qu'il n'est pas difficile d'atteindre une nuance donnée d'après cette méthode, après quelques essais préliminaires, parce que, d'une part, la nuance ne change pas beaucoup par le traitement ultérieur au tannin et au sel de tartre ; d'autre part, la formation des laques a lieu si rapidement qu'il suffit d'immerger un échantillon provenant du premier bain durant quelques instants dans le bain de mordançage pour voir la nuance que l'on obtiendra finalement. Alors il sera toujours temps encore d'ajouter une nouvelle quantité de colorant au bain de teinture. Ajoutons toutefois que les bruns janus R et B se prêtent moins bien à ce genre de teinture.

Une variante consiste à produire la formation de la laque en deux phases : un premier bain de mordançage sert au tannin, un second bain au sel de tartre. Il est clair que la troisième méthode, telle qu'elle a été décrite plus haut, est plus simple et sera employée de préférence. Afin de faire perdre à la marchandise le toucher rude qui résulte quelquefois du traitement au tannin et à l'antimoine, on la savonne finalement. Il serait même possible de teindre des filés très forts et des tissus épais d'après cette méthode.

Quatrième méthode : En principe, c'est la même que la précédente, à part que l'on exécute la teinture et la fixation en une seule opération ; pour nuances moyennes, on ajoute, au bain de teinture, une petite quantité d'acide acétique ou sulfurique, puis, le colorant dissous, 20-30 % de sel marin et 3 % de sel de tartre ; enfin, on entre la marchandise à une température voisine de l'ébullition et on l'y travaille durant 1 heure à l'ébullition. On sort alors la marchandise, on ajoute, au bain de teinture, 6 % de tannin, 3 % d'acide acétique ou 2 % d'acide oxalique ; on y replace la marchandise et on développe alors la laque de tannin et d'antimoine par une ébullition d'un quart d'heure. Les bruns janus R et B donnent de meilleurs résultats d'après cette méthode. Il dépendra tout à fait de la marchandise à teindre et des appareils dont on dispose, de donner la préférence à l'une des deux méthodes précitées.

Pour ce qui concerne la dernière méthode, on n'aura besoin que d'une seule cuve, et on pourra teindre successivement en nuances différentes dans le même bain ; mais après chaque opération complète il faudra renouveler le bain ; en conséquence, il faudra plus de vapeur, plus de mordant et plus de colorant. La méthode à deux bains successifs demande plus de main-d'œuvre, mais en revanche on pourra se servir plusieurs fois des deux bains : partant il y a économie de vapeur, de mordant et de colorant.

La troisième méthode se recommande surtout lorsqu'il s'agit de nuances courantes. Mais, il faut bien le dire, les nuances que l'on obtient d'après les méthodes ayant pour principe de former la laque sur la fibre colorée même sont bien moins intenses que celles qui sont produites sur coton mordancé au tannin.

Les qualités de solidité des couleurs janus dépendent de la façon dont elles ont été fixées sur la fibre ; c'est avec les troisième et quatrième méthodes que l'on arrivera aux nuances les plus solides ; elles le seront un peu moins avec la première méthode, et enfin avec la seconde on aura des nuances relativement peu solides.

VII. — LA TEINTURE SUR FIBRES MIXTES.

La teinture des tissus à fibres mixtes est certainement l'une des parties les plus compliquées de la teinture, généralement parlant. La nature chimique des différentes fibres et, par suite, leur affinité pour les colorants est trop variable pour qu'il soit possible, pour le moment, de teindre des

(1) B. F. 26769. *Rev. gén. des mat. col.*, I, p. 262.

tissus à fibres mixtes avec le même colorant, dans le même bain et à la même température, tout en obtenant la même intensité de nuance pour les différentes fibres textiles.

Mi-laine. — On emploie trois méthodes différentes dans la teinture de la mi-laine :

1° On teint la laine en bain acide, ensuite on fixe sur le coton des colorants basiques ;

2° On teint le coton en chaîne ou tissé, puis on fixe un colorant approprié sur la laine en bain acide :

3° On teint la laine et le coton en un seul bain. Cette méthode nécessite en premier lieu une connaissance profonde de l'affinité des différents colorants pour les fibres textiles employées.

Nous ne pouvons, dans cet aperçu, passer en revue les méthodes diverses employées jusqu'aujourd'hui. Passons de suite aux recettes spéciales qu'ont données les Farbwerke Meister, Lucius et Bruning pour la teinture de la mi-laine avec leurs couleurs janus en un seul bain :

Couleurs janus sur mi-laine (1). — On teint la mi-laine au bouillon en présence d'un acide convenable. On ajoute au bain de teinture, d'abord 2 % d'acide sulfurique, puis 5 à 10 % de sulfate de soude, et finalement la solution du colorant. Il faut éviter d'ajouter les couleurs janus avant l'addition d'acide, parce qu'elles seraient précipitées par les carbonates alcalino-terreux qui pourraient être contenus dans l'eau du bain de teinture, et il n'est plus possible de redissoudre complètement par un acide les colorants précipités. Le bain de teinture est à environ 60 à 70° C. lorsqu'on entre la marchandise; à une température plus élevée, les nuances sont très peu unies, et à une température plus basse le colorant est précipité et les nuances seront tachetées. Ceci fait, on porte à l'ébullition et on maintient cette température jusqu'à ce que la laine soit teinte d'après la nuance donnée, ce qui a lieu au bout d'une demi-heure à peu près. On cesse ensuite de faire arriver la vapeur d'eau et on travaille la marchandise jusqu'au moment où le coton est teint au même degré que la laine, ou bien, ce qui doit avoir lieu la plupart du temps, jusqu'à ce que le coton soit teint d'une façon plus intense que la laine.

On encore on travaille à rebours pour ainsi dire : on teint le coton en premier lieu vers 80° C. et alors seulement on porte à l'ébullition jusqu'à ce que la laine présente la même nuance.

Il est à remarquer que le coton est teint d'autant plus rapidement que le bain de teinture est plus concentré : en augmentant la quantité d'acide, on risque de teindre la laine moins que le coton ; le sulfate de soude, au contraire, favorise la teinture de la laine plus que la teinture du coton.

(1) B. F. 264570, *Rev. gén. des mat. col.*, I, p. 262.

A la température indiquée, c'est-à-dire à l'ébullition, le colorant teint la laine et le coton à peu près au même degré d'intensité; au-dessous de 100°, c'est le coton qui est teint davantage. Il est très important que la réaction du bain de teinture soit faiblement acide; dans le cas contraire, il y a précipitation du colorant et formation de stries sur le tissu.

Certains colorants janus, comme le bleu janus R, le gris janus B, le rouge janus B et le bordeaux janus R, ont la particularité que le coton présente après teinture un lustre bronzé. Dans le cas où ce lustre serait par trop prononcé, on s'en débarrasse par un passage à froid dans une solution tannique contenant 5 % de tannin du poids de la marchandise.

Les couleurs janus étant de nature basique, elles se combinent aisément avec les acides purs, c'est pourquoi l'on doit avoir soin de débarrasser la marchandise des dernières traces de corps gras.

Il n'est pas possible de nuancer les colorants janus avec les couleurs à l'acide; leur résistance au frottement est moyenne pour les nuances foncées et moyennes. La solidité aux alcalis est bonne, à l'exception du jaune janus R. La solidité aux acides, au lavage et au foulon est satisfaisante. Quant à la lumière, est très solide : le jaune janus R; suffisamment solides : bruns janus R et B, rouge janus R, bordeaux janus B; passablement solides : bleus janus G et R, vert janus G, gris janus B; peu solide : vert janus B.

Les colorants janus ne se prêtent pas aussi bien pour nuancer la mi-laine que les colorants acides pour la laine, et certes, on n'en demande pas tant pour fibres mixtes; mais, néanmoins, nous manquons encore de résultats absolument favorables de la part des teinturiers. Les commencements sont toujours difficiles et l'avenir nous apprendra si les couleurs janus sont appelées à combler une lacune dans la teinture des fibres mixtes. Les meilleurs résultats ont été obtenus jusqu'ici pour les nuances claires.

Dans la *teinture de la mi-soie*, pour laquelle les couleurs janus sont peut-être appelées à rendre de grands services, on teint à froid en solution acétique, tout au plus à 40°C. On ajoute 10 % d'acide acétique à 8° B. au bain de teinture : ensuite 5 % de tannin (du poids de la marchandise), enfin on ajoute la solution du colorant. On entre à froid et on travaille jusqu'à ce que le coton soit teint jusqu'à point; alors on monte à 35° C. et on travaille la marchandise jusqu'au moment où la nuance donnée est atteinte. C'est la température qui joue le rôle principal dans ce genre de teinture; la soie est colorée d'autant plus que la température est plus élevée ; à froid, au contraire, c'est le coton qui absorbe le plus de colorant.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

REVUE DES COLORANTS PARUS EN 1898 ET DONT IL N'A PAS ENCORE ÉTÉ QUESTION DANS LA *REVUE*

Noir chromanile 3BF, Noir chromanile 2BF, Noir chromanile BF, Noir chromanile RF, Noir chromanile 2RF (*Actiengesellschaft*).

Ces 5 marques nouvelles du noir chromanile, qui, du reste, sont des mélanges, à l'exception du noir chromanile 2BF, ont des propriétés semblables au noir chromanile F qui les a précédées. On teint au bouillon, le bain de teinture étant très concentré, avec 6 à 5 % de colorant (environ 10 % pour le premier bain) et en additionnant de 20 % de sulfate de soude; on fait suivre, dans un nouveau bain, un traitement avec 1 % de bichromate et 3 % de sulfate de cuivre en maintenant la température à l'ébullition pendant 1/2 heure. On obtient ainsi des nuances dont la solidité à la lumière est excellente; la solidité au lavage est bonne ainsi que la résistance aux acides et aux alcalis.

Jaune pour mordant solide G (*Badische Anilin et Sodafabrik*).

Comme l'indique son nom, ce colorant teint la laine chromée, bien que l'on puisse aussi teindre la laine en bain neutre ou faiblement acide à condition de faire suivre par un traitement au bichromate pour former la laque correspondante.

La nuance est comprise entre celles du jaune mordant G et du jaune mordant R, la solidité au foulon est excellente.

La Badische recommande ce colorant en premier lieu pour la teinture des marchandises qui doivent subir un foulonnage énergique, telles que la laine en bourre ou peignée.

Ce produit ressemble beaucoup au jaune d'anthracène C.

Bleu diaminogène RA et Bleu diaminogène 2RA (*Cassella* et *Man. Lyon.*).

Ces deux colorants sont des mélanges de rouge d'alizarine avec le bleu diaminogène. Il y a quelque temps, nous avons cité le brevet de M. Gévaërt (1) qui avait pour but d'obtenir des nuances plus rougeâtres et aussi solides à la lumière qu'avec le bleu diaminogène seul, et cette innovation consistait justement dans l'emploi simultané du rouge d'alizarine et du bleu diaminogène. Cassella est concessionnaire de ce brevet et il vient de livrer au commerce les deux mélanges cités.

Voici le procédé de teinture pour les deux marques RA et 2RA: le coton est débouilli comme à l'ordinaire, on l'essore ou on l'exprime et on mordance ensuite, pour nuances claires en nitrate de fer à 2° B., pour nuances foncées en nitrate à 4° B. On travaille la marchandise durant 1/4 d'heure dans cette solution, puis on l'essore, on passe durant 1/4 d'heure dans une solution tiède de carbonate de soude (10 : 1000), on essore de nouveau et l'on teint finalement avec les colorants en question en maintenant la température à l'ébullition pendant 1 heure, addition faite de 30 % de sulfate de soude. Finalement, on développe le bleu proprement dit comme pour le bleu diaminogène pur, puis on lave et on savonne. On fera bien d'ajouter un peu d'ammoniaque lorsqu'on dissoudra le colorant.

La solidité au lavage des nuances obtenues est la même que pour le bleu diaminogène BB développé sur la fibre.

L'avantage dans l'emploi de ces mélanges, c'est qu'il est possible d'obtenir des bleus rougeâtres solides à la lumière, car cette dernière qualité est difficile à réaliser lorsqu'on nuance le bleu diaminogène pur avec des colorants bleus rougeâtres développables.

Malheureusement, ces teintures déchargent au frottement d'une façon très prononcée, comme le font voir les cartes d'échantillons de Cassella; de plus, il ne faut pas oublier qu'il y a 5 bains successifs, ce qui restreindra l'emploi de ces colorants mixtes à des articles spéciaux.

Bleu foncé diamine B, Bleu foncé diamine R (*Cassella*).

Ce sont des mélanges d'un colorant bleu avec un colorant violet.

On teint le coton au bouillon avec addition de 1 % de soude et de 5-10 % de sulfate de soude pour nuances claires et de 1 % de soude et de 15-20 % de sulfate pour nuances foncées. La solidité au lavage est la même que celle du bleu diamine nouveau, la résistance aux alcalis et aux acides est bonne. Donnent des enlevages blancs avec le sel d'étain et la poudre de zinc.

Pour teindre la mi-laine, on ajoute 20 gr. de sulfate de soude par litre; le coton y est teint plus fortement que la laine. Quant à la teinture de la mi-soie, le bleu diamine foncé B donne, sur les deux fibres, des nuances dont l'intensité est à peu près la même, tandis que le bleu diamine nouveau R laisse la soie presque intacte.

Brun diamine nitrazol G, Brun diamine nitrazol B, Brun diamine nitrazol RD et Brun diamine nitrazol BD (*Cassella* et *Man. Lyon.*).

Ces colorants teignent le coton en présence de 2 % de soude et de 20 % de sulfate de soude, puis on développe d'après la manière connue à l'aide d'une solution de paranitraniline diazotée. Les nuances que l'on obtient ainsi sont solides au lavage; quant à la résistance à la lumière, elle est satisfaisante en général; les marques BD et B l'emportent sous ce rapport sur les marques G et RD. La solidité aux acides est bonne aussi.

A l'exception du brun diamine nitrazol G, tous ces colorants donnent des enlevages blancs avec le sel d'étain et la poudre de zinc. Les marques RD et BD, dont la résistance au lavage est bonne avant le développement, peuvent être employées comme colorants directs pour coton.

Noir naphtylamine S (*Cassella* et *Man. Lyon.*).

Ce colorant se rapproche beaucoup des anciennes marques de noir naphtylamine 4B et 6B. C'est un mélange dans lequel il entre un noir bleu et un noir

(1) B. F. 269304, *Rev. gén. des mat. col.*, II, p. 87.

violacé avec très peu d'orangé. Il est probable que le noir bleu naphtol forme la base de ce mélange. On teint la laine en ajoutant au bain de teinture, soit directement 10 % de bisulfate de soude, soit d'abord du sulfate de soude et de l'acide acétique, le bisulfate de soude n'étant ajouté que vers la fin de l'opération. La nouvelle marque de noir naphtylamine donne des nuances plus intenses et elle est aussi plus solide à la lumière que ses prédécesseurs. La solidité aux acides, au décatissage et au soufrage est bonne; la résistance au lavage est pareille à celle du noir naphtol.

ORANGÉS DIAMINE DG ET GC *Cassella* et *Man. Lyon.*.

Ces deux colorants, dont le dernier est un mélange contenant du jaune et de l'orangé, teignent le coton au bouillon en présence de 0 gr. 5 de soude et de 5 gr. de sulfate de soude par litre pour nuances claires; pour nuances foncées, il faut mettre de ces ingrédients, 1 gr. et 15 gr. Ils présentent beaucoup d'analogie avec les anciennes marques d'orangés diamine D et G. La solidité au lavage est bonne, la résistance à la lumière assez bonne; sous ce dernier rapport, la marque GC l'emporte sur l'orangé diamine DG.

Avec le sel d'étain, l'enlevage est difficile; on obtient de meilleurs résultats avec la poudre de zinc.

Ils se prêtent tous deux à la teinture de la mi-soie et de la mi-laine; le coton donne des nuances considérablement plus foncées que la fibre animale; remarquons toutefois que l'orangé diamine GC donne de meilleurs résultats pour la mi-soie que pour la mi-laine, car dans ce dernier cas la laine donne des nuances plus jaunes que le coton.

ROUGE DIAMINE 10B *Cassella* et *Man. Lyon.*.

Pour la teinture du coton à l'aide de ce colorant, on ajoute, au bain de teinture bouillant :

2 % de soude et 20 % de sulfate de soude. La solidité au lavage est supérieure à celle des diverses marques d'écarlate diamine, sans pourtant dépasser la bonne moyenne; la solidité à la lumière est moyenne; quant à la résistance aux acides, elle n'est pas aussi bonne que celle de l'écarlate diamine B et 3B, bien qu'elle soit meilleure que pour le rouge diamine NO; elle est à peu près la même que celle de la benzopurpurine 10B. Il est rongé par le sel d'étain et la poudre de zinc.

Le rouge diamine 10B est un mélange d'un colorant rouge jaunâtre avec un colorant rouge bleuâtre.

AZOVIOLET A L'ALCALI *Dahl*.

Pour teindre le coton, on ajoute du sulfate de soude ou du sel marin au bain de teinture; l'azoviolet à l'alcali donne un violet assez semblable à l'héliotrope, solide au lavage, aux acides, aux alcalis, assez solide à la lumière.

En diazotant ce colorant sur la fibre et en développant avec le β-naphtol, on obtient un bleu foncé assez terne. S'applique moins bien à la teinture de la laine et de la soie; disons finalement que c'est un mélange d'un violet rougeâtre avec un violet bleuâtre.

BRUN FONCÉ A L'ALCALI V ET BRUN ROUGEÂTRE A L'ALCALI 3R *Dahl*.

Ils teignent le coton en présence du sel marin ou du sulfate de soude.

Les teintes obtenues ne sont pas solides aux acides, le brun rougeâtre à l'alcali n'est même pas bien solide aux alcalis. La solidité au lavage et à la lumière ne l'emporte en rien sur les autres colorants bruns substantifs employés jusqu'ici. En bichromatant après teinture, la solidité de ces deux bruns est augmentée, mais les nuances sont aussi ternes qu'avant.

Le sulfate de cuivre fait virer la nuance du brun foncé V au bleu foncé rougeâtre, celle du brun rougeâtre au brun violacé. Le brun rougeâtre à l'alcali est susceptible d'une diazotation ultérieure sur la fibre, mais par développement on n'arrive à rien de remarquable.

NOIR ISODIPHÉNYLE R *Geigy*.

C'est un colorant substantif; on teint au bouillon durant 1 heure avec addition de 10 à 20 gr. de sulfate de soude par litre.

Les nuances obtenues sont très solides à la lumière et aux alcalis, solides aux acides. Par un traitement au bichromate, elles deviennent très solides au lavage, bien qu'on se contente en général de teindre sans bichromater.

On arrive à des enlevages blancs avec la poudre de zinc, moins bien avec le sel d'étain.

Par la richesse des nuances qu'il donne, ce colorant se rapproche du noir colombia FB (*Actiengesellschaft*).

BLEU POUR IMPRESSION NOUVEAU BP (*Leonhardt*).

Ce colorant en poudre fait suite à la marque du bleu pour impression nouveau B en pâte.

On imprime d'après la recette suivante :

[illegible]	parties de bleu nouveau pour impression BP.	
20	—	glycérine.
50	—	mucilage d'adragante.
118	—	d'amidon.
174	—	d'acide acétique à 8° B.
487	—	d'eau.

On porte le tout à l'ébullition et après avoir refroidi on ajoute :

150	parties d'acétate de chrome à 18° B. et	
5	—	de chlorate de soude.

Tamiser, imprimer, vaporiser durant 1 heure sous une pression de 0,5 atm., laver et sécher.

Les nuances indigo que l'on obtient ainsi sont très solides au lavage et à la lumière. Le bleu pour impression nouveau BP dérive du bois de campêche.

HOMOPHOSPHINE G *Leonhardt*.

L'homophosphine G donne des nuances orangées un peu plus jaunâtres et plus pures que l'orange d'acridine nouveau R. On teint sur coton mordancé au tannin et à l'émétique : s'applique aussi à la teinture de la soie et du cuir.

La solidité au lavage sur coton est bonne, la résistance à la lumière correspond à peu près à celle de l'orangé d'acridine NO.

ORANGE D'ACRIDINE NOUVEAU R (*Leonhardt*).

Ce colorant présente beaucoup d'analogies avec l'orangé d'acridine R de la même maison, au point de vue des propriétés aussi bien qu'au point de vue de l'emploi. On mordance le coton comme à l'ordinaire avec le tannin et l'émétique, on lave et on entre à froid dans le bain de teinture additionné de 3 à

4 % d'alun. On ajoute la solution du colorant dans l'espace d'une demi-heure, en trois fois, puis on monte lentement à 90° C. et on maintient cette température jusqu'à ce que le bain soit épuisé complètement. Laver, sécher.

On teint la soie en bain de savon de Marseille. La solidité du colorant sur coton est bonne au lavage et à la lumière.

VERT EBOLI T (*Leonhardt*).

C'est un colorant substantif qui teint le coton soit en présence de 30 à 60 % de sulfate de soude, soit en présence de soude et de sel marin. Afin d'augmenter la résistance au lavage, on lave après teinture, on traite pendant une demi-heure au bouillon avec 3 à 5 % d'alun de chrome, puis on lave de nouveau et on sèche.

On peut teindre aussi la laine en ajoutant, au bain de teinture, 5 c.c. d'acétate d'ammoniaque à 10° B. par litre; on porte lentement jusqu'à l'ébullition et on y reste jusqu'à ce que le bain soit épuisé; on fera bien toutefois d'ajouter le colorant à plusieurs reprises. Par un traitement ultérieur avec 2,5 % de bichromate de potasse (1/2 heure d'ébullition), les nuances obtenues deviennent solides au foulon; elles présentent les mêmes qualités lorsqu'on teint sur laine chromée.

La teinture sur soie s'effectue en bain de savon coupé à l'acide sulfurique; on fait suivre d'un traitement à l'alun de chrome à raison de 3 à 5 %.

Sur coton, le colorant résiste bien à l'action des acides et des alcalis; la solidité à la lumière est assez bonne. Avec la poudre de zinc, on arrive à des enlevages blancs; le sel d'étain ne décolore pas aussi bien.

Du reste, le vert Eboli est un mélange composé de vert, de bleu noir et de jaune.

L'ACIDE LACTIQUE DANS LE MORDANÇAGE DE LA LAINE, AVEC QUELQUES NOUVELLES OBSERVATIONS SUR CET EMPLOI

Par M. Ch. DREHER.

Dans le n° 17 de ce journal (1), M. Buntrock a donné une courte revue des modes de mordançage de la laine avec les modifications qu'elles ont subi récemment, et en particulier il cite l'acide lactique comme nouveau mordant et réducteur énergique de l'acide chromique. Quant aux résultats de ce mordançage, l'auteur dit qu'on est encore loin d'être d'accord sur sa valeur.

En effet, à l'heure qu'il est, les teinturiers sont souvent d'opinion contraire, les uns étant ravis de ses propriétés spéciales, surtout par rapport à l'économie de chrome résultant de l'épuisement des bains, les autres condamnant absolument l'emploi de l'acide lactique comme mordant, parce qu'il ne donne pas un mordançage bien uni et bien pénétrant. Ces jugements contradictoires résultent en grande partie de la manière déraisonnable dont le produit a été introduit sur le marché par les fabriques qui l'ont produit en premier lieu et l'ont lancé il y a quatre ans à peu près.

Le produit vendu à cette première époque sous le nom d'acide lactique était une colle presque noire, sentant l'amidon pourri, et ne méritait guère la désignation d'acide lactique.

Il suffit de se rappeler que l'acide lactique pur concentré forme un liquide incolore et inodore, tout à fait semblable à la glycérine, n'ayant aucune propriété collante très défavorable pour la laine, mais au contraire toutes les propriétés appréciées de la glycérine, de viscosité et d'assouplissement.

Les mauvaises qualités reprochées par beaucoup de teinturiers à l'acide lactique employé, comme collage et durcissement de la fibre sont uniquement dues aux impuretés du produit vendu, qui ne contenait guère que 20 % d'acide lactique.

Pour achever ce malheureux début de l'acide lactique, les fabricants donnèrent des indications fausses pour l'emploi de leur produit, recommandant de l'appliquer de la même manière que le tartre et dans les proportions de

3 parties de bichromate et
2 à 2 1/2 parties d'acide lactique

le tout au bouillon pendant deux à deux heures et demie.

On lançait un article, dont la fabrication était encore dans l'enfance, sans avoir apporté beaucoup de soins dans l'étude des propriétés et du mode d'emploi du produit.

Le résultat de cet état de choses se fit bientôt sentir: l'acide lactique était repoussé de partout, les essais ayant échoués; la vente au bout de peu de mois s'arrêtait presque et la fabrication fut sur le point d'être abandonnée.

C'est à cette époque-là que la maison Boehringer, à Ingelheim, la seconde maison qui produisait l'ac. lactique après l'Avery Company à Boston, me demandait d'étudier à fond ce corps et ses applications, afin de savoir s'il était possible de relever cet article discrédité partout par son introduction précipitée et malheureuse.

Heureusement, les premières expériences faites avec l'acide lactique pur démontrèrent aussitôt et clairement qu'il pouvait trouver bien des emplois avec les fibres textiles, de sorte qu'il ne s'agissait plus que de perfectionner la fabrication pour avoir, avant tout, un produit utilisable. A l'heure qu'il est, l'acide lactique ne sert pas seulement de mordant pour la

(1) *Rev. gén. des mat. col.*, 1898, p. 178.

laine, mais encore à l'état de sel double d'antimoine et de chaux, comme mordant du coton, comme acide même dans l'impression des tissus en remplacement de l'acide tartrique et de la glycérine, et en plus comme dissolvant des colorants insolubles dans l'eau.

En choisissant pour la fermentation des matières moins impures et moins colorées, en guidant celle-ci plus correctement, en apportant plus de soins à la purification de l'acide même, on obtint bientôt un acide à 50 °/₀, de couleur jaune et ne contenant plus que des traces de substances collantes.

En outre, les expériences que je fis en même temps avec l'acide lactique pur pour reconnaître les relations entre cet acide et l'acide chromique démontrèrent que la réaction se passait tout différemment que dans le cas du tartre ou de l'acide tartrique.

L'acide lactique en présence d'acide chromique, en solution aqueuse diluée, se décompose nettement en aldéhyde et acide carbonique d'après la formule :

$$CH^3.CHOH.COOH + O = CH^3CHO + CO^2 + O.$$

La réaction se fait déjà à froid et très brusquement en chauffant.

Il se forme donc des corps indifférents envers les produits de réduction de l'acide chromique et ne pouvant maintenir ceux-ci à l'état dissous.

Par contre, l'oxydation du tartre se fait très lentement, même au bouillon, et les produits résultants conservent des propriétés acides qui font dissoudre les oxydes et autres produits de réduction de l'acide chromique insolubles sans la présence d'acide. Ces différences fondamentales entre les deux oxydations sont la cause principale du mordançage tout différent de l'acide lactique et du tartre.

Avec le tartre, la réaction se produit peu à peu, même au bouillon, et le bain restant toujours acide ne devient jamais trouble ; par contre, l'emploi de l'acide lactique donne des précipités dans tous les cas où cet acide ou l'acide chromique n'est pas en grand excès.

En chauffant par exemple une solution de

3 parties de bichromate et
3 parties d'acide lactique 50 °/₀,

on obtient, au bout de quelques minutes, un précipité brun jaunâtre, à côté d'une solution jaune qui ne change plus.

Le précipité est, d'après l'analyse, un chromate de chrome insoluble dans l'eau, la solution contient du chromate de potasse neutre à côté de lactate de potasse, corps indifférents l'un à l'autre.

En présence de la laine, ce précipité se formant très rapidement au bouillon se fixe sur la fibre tout à fait inégalement et couvre la surface en partie avec des taches couleur rouille ; ce mordant jaune n'étant pas encore capable de former des laques solides avec les colorants, il est naturel que ce mode de mordançage ne puisse donner des résultats satisfaisants.

Le précipité jaune se forme encore, même si on emploie 2 p. d'acide lactique pour 1 p. de bichromate, seulement la solution devient plus claire ; mais si on prend 3 p. d'acide lactique 50 °/₀ pour 1 p. de bichromate, on a un précipité vert et une solution incolore ; en opérant avec la laine, celle-ci se trouve mordancée en vert et le bain ne renferme plus de chrome.

Des expériences comparatives ont montré que, dans ces conditions, le mordançage de la laine donnait, en teinture, des tons d'une force double que le mordançage avec 3 °/₀ de bichromate et 2 1/2 °/₀ de tartre ; j'indiquai donc à la suite comme recette les proportions suivantes :

1,5 °/₀ de bichromate,
4,5 °/₀ d'acide lactique 50 °/₀.

Il est évident que cette grande quantité d'acide lactique rendait le procédé trop cher pour qu'il pût trouver un emploi général.

Mais on retrouve dans le bain de mordançage une grande quantité d'acide lactique inattaqué, et en acidifiant le bain, par exemple avec de l'acide sulfurique, je constatai que l'acide lactique n'avait servi en grande partie qu'à mettre en liberté l'acide chromique de sa combinaison potassique et était transformé lui-même en lactate de potasse inaltérable.

Le même effet devait naturellement être atteint à l'aide de tout autre acide et, en effet, j'obtins le même mordançage, caractérisé par la couleur vert mat de la laine et la décoloration complète du bain, en travaillant avec :

1,5 °/₀ de bichromate,
3,0 °/₀ d'acide lactique,
1,0 °/₀ d'acide sulfurique.

En entrant la marchandise bien rincée et mouillée à tiède dans un tel bain et en montant au bouillon très lentement, l'unisson du mordançage était parfait et les étoffes, pas trop serrées, bien pénétrées.

Le prix de revient est beaucoup moins élevé qu'avec le tartre, l'épuisement du bain facilite et régularise le travail, la laine est mordancée à l'état vert, c'est-à-dire sous la forme qui donne les laques les plus solides et les plus brillantes : on ne pouvait demander mieux.

Ces proportions de mordançage, trouvées par l'expérience, s'accordent du reste avec la théorie d'après laquelle la réaction doit se faire, et j'en donnerai une petite explication.

La formule de la décomposition de l'acide lactique, citée plus haut, nous indique que chaque molécule d'acide lactique consomme, pour son oxydation, une molécule d'oxygène, deux molécules d'acide chromique ($2CrO^3$) — provenant d'une molécule de bichromate ($K^2Cr^2O^7$

donnant trois molécules d'oxygène — étant réduits complètement en oxyde de chrome (précipité vert) d'après la formule

$$2CrO^3 - 3O = Cr^2O^3.$$

Pour saturer ces trois molécules d'oxygène, il faut trois molécules d'acide lactique, ou bien, en parties, pour réduire 295, soit 300 parties de bichromate, il faut 3 fois 90 = 270 parties d'acide lactique 100 %, et puisque, pour épuiser le chromate, un petit excès du réducteur est toujours nécessaire, il faut compter sur 300 parties de bichromate, 300 parties d'acide lactique 100 %, ou bien 600 parties d'acide lactique 50 %, donc comme dans l'exemple :

1,5 k. de bichromate (acidulé),
3,0 k. d'acide lactique 50 %.

En employant moins d'acide lactique, par exemple parties égales des deux produits, soit :

3 k. de bichromate et
3 k. d'acide lactique

on ne réduit pas jusqu'à l'oxyde de chrome, mais seulement jusqu'à des produits intermédiaires (précipité jaune), d'après la formule :

$$4CrO^3 - 3O + 3H^2O = 2\left[CrO^2 \cdot \begin{matrix} OH\,(K) \\ O - Cr \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right],$$

(En solution aqueuse.) Chromate de chrome.

n'enlevant à l'acide chromique que la moitié de l'oxygène enlevé dans le cas précédent.

La suite des expériences démontra cependant que la nécessité d'entrer à tiède au lieu du bouillon dans l'opération ci-mentionnée, afin d'éviter des inégalités et un mordançage trop superficiel, rendait ce mordançage impraticable pour certains cas, principalement pour les étoffes épaisses et serrées, les fils durs et ensuite les laines grasses.

Dans le premier cas, il faut absolument un bouillon permanent et de longue durée pour que l'étoffe soit bien pénétrée du liquide qui circule naturellement d'une façon plus intense au bouillon; dans le cas des laines grasses, il faut un fort bouillon pour mouiller la laine d'outre en outre et pour détacher et répartir la graisse comme il faut.

Dans ces derniers cas, l'emploi du tartre était donc toujours plus favorable, à moins de trouver une manière d'employer aussi l'acide lactique au bouillon sans crainte de mordançage mal uni et trop superficiel.

Les recherches d'un tel procédé devaient être dirigées au commencement par la différence frappante dans la façon dont s'effectue le mordançage au tartre et celui à l'acide lactique, différence qui apparait aussitôt par l'aspect différent de la laine.

Avec le tartre, la laine ne se colore que très lentement, tandis que l'acide lactique donne aussitôt à la laine un ton très jaunâtre ; il fallait donc trouver un moyen pour empêcher le mordant de se fixer ainsi brusquement.

La maison Boehringer prétend, depuis peu, avoir résolu le problème avec sa lactoline, liquide jaune qui doit représenter un sel acide hypothétique de potasse de l'acide lactique, sel impossible d'après les règles chimiques.

Le tartre étant le sel acide de potasse de l'acide tartrique, ladite maison conclut qu'un mélange d'acide lactique et de lactate de potasse répondant à la formule d'un sel acide hypothétique de l'acide lactique aurait de suite les propriétés du tartre. Ceci est une erreur, car les qualités réductrices d'un sel dépendent en général de l'acide du sel et non de la base. D'un autre côté, la *lactoline* à 50 % étant offerte au même prix que l'acide lactique 50 %, c'est faire payer au consommateur 20 parties de potasse au même prix que 20 parties d'acide lactique.

Pour ceux qui voudraient faire un essai avec le soi-disant sel acide de potasse de l'acide lactique, il leur suffira de préparer eux-mêmes un mélange de 59 kilog. de potasse 27 1/2 B° et de 41 kilog. d'acide lactique 50 %; ce mélange contient alors 25 % de lactate acide 100 % ou 50 % de lactoline 50 %.

Ce mélange serait préférable à la *lactoline* commerciale qui contient, d'après l'analyse, beaucoup de substances collantes, tel que la dextrine.

Un simple essai prouve qu'en mordançant avec 3 % de lactoline, comme l'indique la maison Boehringer, la laine se colore de suite en jaune, comme quand on emploie à peu près 3 kilog. de bichromate et 1 1/2 kilog. d'acide lactique, le bain renferme du chromate inaltéré.

On ne gagne donc rien avec la lactoline sous aucun rapport et on ne fait qu'augmenter le prix du mordançage.

Par contre, j'ai constaté moi-même qu'il est très facile d'accommoder le mordançage à l'acide lactique à toutes les circonstances et de se rapprocher beaucoup du travail avec le tartre, c'est-à-dire que l'on puisse commencer au bouillon sans que la laine se couvre aussitôt d'oxyde. On n'a qu'à ajouter au bain contenant l'acide lactique, l'acide sulfurique et le bichromate, de l'*acétate d'ammoniaque*, ou bien, ce qui est meilleur marché, de remplacer l'acide sulfurique par le *sulfate d'ammoniaque*, lequel se décompose en bouillant lentement en ammoniaque qui s'évapore et acide sulfurique libre qui n'agit donc que progressivement.

En employant par exemple :

1,5 % de bichromate,
3 % d'acide lactique 50 %,
1 % de sulfate d'ammoniaque,

on mordance la laine très lentement, tout en épuisant le bain au bout de 2 heures de bouillon. En mettant un peu plus de bichromate (soit 2 %), on arrive à épuiser le bain jusqu'à jaune clair, la laine étant d'un vert faiblement jaunâtre,

comme avec le tartre. Pour accélérer à volonté l'opération, on n'a qu'à ajouter de l'acide sulfurique.

La coloration vert jaunâtre au lieu du vert pur se recommande en général pour toutes les teintes noires au campêche, ce dernier donnant un ton beaucoup plus noir avec un excès de chromate inaltéré, de sorte qu'il faut moins de colorant pour la même teinte que sur mordant vert; pour les couleurs d'alizarine pures, il est préférable de mordancer la laine en vert pur.

Je remarque encore qu'on a constaté que le noir au campêche sur fond vert à l'acide lactique fait en un seul bain, apparaît toujours plus rougeâtre que le noir obtenu sur une laine mordancée d'une autre manière, par exemple au tartre. On serait tenté d'attribuer cette différence de nuance à une différence de modification de l'oxyde de chrome fixé sur la fibre, mais ceci n'est pas la cause, comme l'indiquent les expériences suivantes.

J'ai trouvé en effet que la différence disparaît presque entièrement sur laine traitée au chlorure de chaux ou oxygénée d'une autre manière, et aussi si on fait bouillir la laine quelque temps avec le bichromate seul avant d'ajouter l'acide lactique; ce sont donc les propriétés réductrices de la laine même qui sont cause de la variation de la nuance du campêche. Le ton rougeâtre augmente encore en vaporisant, mais il ne paraît pas dès que les propriétés réductrices de la laine ont été enlevées par un traitement oxydant préalable.

La présence d'acide lactique comme corps très sensible à l'oxydation empêche donc la laine d'être oxygénée elle-même, comme c'est le cas dans les autres mordançages au bichromate.

Il résulte de toutes ces observations qu'en résumé on peut se servir toujours de l'acide lactique pour mordancer la laine et qu'il ne s'agit que d'un peu d'expérience pour choisir le mode le plus avantageux pour chaque cas.

Il serait du devoir des fabricants produisant l'acide lactique d'aider franchement et avec réflexion les teinturiers à appliquer leur produit selon chaque cas, au lieu de leur proposer des succédanés de valeur inférieure, tels que la lactoline. Cette façon de faire est tout à fait propre à discréditer l'acide lactique et à lui faire perdre de nouveau le champ qui lui a été acquis avec beaucoup de peine, après la façon déplorable dont ce produit a été introduit dans le début.

EMPLOI DU TUNGSTATE DE BARYUM

POUR PRODUIRE, PAR IMPRESSION SUR TISSUS, DES EFFETS OPAQUES OU MATS IMITANT LES ARTICLES BROCHÉS

Par M. Albert SCHEURER.

On obtenait ces effets en imprimant un sel de plomb concentré (par exemple l'acétonitrate), que l'on passait, après séchage et suspension, dans un bain d'acide sulfurique ou de sulfate de soude.

Le sulfate de plomb ressortait en blanc opaque sur le fond du tissu et semblait avoir un certain relief. Camille Kœchlin créa cette fabrication à Cernay.

On connaît l'inconvénient qu'offrent les sels de plomb de brunir sous l'influence des moindres émanations sulfhydriques. Pour tourner cette difficulté, j'ai recours aux tungstates et molybdates insolubles dont l'opacité est des plus considérables.

Le tungstate de plomb est le précipité le plus opaque que j'ai obtenu. Le tungstate de baryum, tout en n'offrant pas au même degré cette qualité, se prête cependant fort bien à la fabrication visée.

On imprime une couleur composée de :

300 tungstate de soude.
700 eau d'adragante.
(*Échantillon* n° 48).

Après séchage, un vaporisage de 2′ fait mieux pénétrer le tungstate dans la fibre, mais il est loin d'être indispensable. On passe ensuite en chlorure de baryum, à raison de 50 gr. par lit. *à froid*. Puis on lave et sèche.

On peut colorer le blanc avec des couleurs plastiques telles que le vermillon, le chromate de plomb, le vert Guignet, le bleu d'outremer. Le tungstate de baryum, en se précipitant, enrobe ces corps et fonctionne vis-à-vis d'eux comme le ferait l'albumine. Il est clair que l'on n'obtient pas la même solidité qu'avec ce dernier fixateur; mais, par contre, on n'empêse nullement la fibre et l'on obtient des couleurs douées d'une très grande fraîcheur, qui résistent au savon tiède et dont la qualité maîtresse consiste dans leur solidité absolue à la lumière.

Le tungstate de baryum peut être associé à diverses fabrications : on obtient des effets intéressants avec les genres en teinte plate dont les contours peuvent être exécutés à l'albumine. Dans ce cas, la marchandise est vaporisée avant le passage en $BaCl^2$. C'est aux couleurs à l'albumine que le tungstate de baryum s'associe le mieux. Il est bon de les additionner d'une trace de soude caustique pour en hâter la coagulation, suivant la méthode inaugurée par M. Jeanmaire, et éviter un vaporisage trop prolongé qui risquerait de faire couler le tungstate de soude.

Le tungstate de baryum peut être employé non seulement pour l'impression des objets, mais encore des fonds, grâce à la propriété qu'il possède de ne communiquer aucune dureté aux tissus. Par contre, il ne s'associe pas d'une façon aussi heureuse aux autres fabrications vapeur et aux couleurs au chrome, qui exigent un savonnage pendant lequel il est difficile de protéger le blanc au tungstate de baryum contre la reteinture. Il se charge toujours un peu des matières colorantes que le bain de savon tient en solution à la fin des opérations de savonnage.

Lorsqu'on imprime des fonds au tungstate sur des tissus préalablement imprimés avec des soubassements de couleur, on obtient, après le passage en sel de baryum, des effets de contraste très marqués. Les parties recouvertes de tungstate de baryum sont absolument mates et forment une opposition violente avec celles qui, n'ayant pas subi l'impression, conservent le brillant naturel de la fibre et acquièrent l'aspect de la soie par opposition (*échantillon* n° 47).

D'autres effets de contraste s'obtiennent en imprimant, sur un tissu un peu léger, le blanc au tungstate teinté de jaune de chrome, de minium, etc. Le fond du tissu épouse, dans les parties qui n'ont pas subi l'impression, la nuance complémentaire de celle qu'on a imprimée, mais avec le rabat occasionné par le contraste d'intensité que produit le voisinage de la couleur qui est très opaque. Un orangé clair, par exemple, imprimé en objet semblera reposé sur un fond bleu clair rabattu. Le fond paraît plus foncé que l'objet, parce qu'il diffuse moins la lumière, étant moins opaque.

Des brevets ont été pris pour ces fabrications dans tous les pays. Le Patentamt de Berlin a fait de grandes difficultés pour accorder le brevet allemand. L'histoire en est plaisante; peut-être me prendra-t-il fantaisie de la raconter un jour.

Je me bornerai, pour le moment, à dire que pendant près de dix-huit mois la commission m'a opposé un procédé de dégommage, en tungstate de soude, des mordants destinés à la teinture et décrit dans le *Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseum* de Vienne, 1891, p. 187-195, et je suis honteux d'avouer que j'ai passé ces mêmes dix-huit mois à expliquer, sans succès, la différence qui existe entre un procédé de dégommage des mordants destinés à la teinture et une méthode nouvelle ayant pour but d'obtenir, sur tissus, des effets opaques rappelant les articles brochés.

Ce fut une autre commission qui étudia la question lorsque la première eut définitivement rejeté ma demande. Il reste, en effet, dans ce cas un dernier recours, une faculté d'appel dont il fallut user. Cette deuxième commission finit par conclure à la délivrance du brevet allemand, qui fut accordé en août 1897; le brevet français date du 5 février 1896.

Sur les couleurs produites directement sur la fibre et, en particulier, le rouge de paranitraniline

Par M. Émile BLONDEL.

Je lis dans la *Revue* du mois de juillet, page 267, une note critique de M. A. Sansone sur le rouge de *p*.-nitraniline. Sans toucher aux points particuliers à ce débat, qu'il me soit permis de dire que la production de ce genre, aussi bien que celle de toutes les couleurs naphtoliques, ne m'a jamais paru subordonnée à tel ou tel outillage. Comme le dit très bien M. Sansone, la production de ces couleurs est archiconnue par les nombreuses publications qu'elle a suscitées. Elle n'en reste pas moins d'une application délicate sur filé et ruban de carde, nécessitant une vive attention dans les différentes phases. Il me paraît excessivement difficile d'émettre une opinion absolue sur les moyens mis ou à mettre en jeu.

Nous avons personnellement produit, depuis plus de quatre années, des centaines de mille kilogrammes de ce genre, tant en para ou métanitraniline qu'en α et β-naphtylamine et en nitrotoluidine, et ce avec un outillage absolument sommaire auquel nous n'attachons aucune qualité exclusive. Nous attribuons au contraire plus d'importance aux méthodes chimiques mises en œuvre et aux nombreux tours de main qui sont du pur domaine du praticien. Nous ne craignons même pas de dire que la résistance à l'air et à la lumière, qui est le point faible de cette belle couleur; le rouge de *p*.-nitraniline, varie considérablement avec les méthodes de production.

Sur un procédé pratique de dosage du tannin

Par M. P. WILHELM.

Les différents procédés connus de dosage du tannin ne donnent pas sa valeur pratique au point de vue de l'application de ce produit à la teinture et à l'impression; pour connaître cette valeur, il faudrait avoir à sa disposition un procédé simple et rapide, permettant de déterminer la quantité de tannin nécessaire pour précipiter un volume donné d'une solution de matière colorante, dont on aurait fixé le titre une fois pour toutes au moyen d'une solution de tannin pur. C'est en partant de ce point de vue que j'ai étudié et mis en pratique le procédé dont je vais donner la description.

Après avoir essayé différentes matières colorantes, je me suis arrêté au bleu méthylène comme m'ayant fourni les résultats les plus nets.

J'opère à froid en faisant couler la solution de tannin dans une solution titrée de bleu méthylène, préalablement additionnée d'une faible quantité d'ammoniaque qui, en neutralisant l'acide mis en liberté par la combinaison du tannin avec le bleu, opère la précipitation immé-

diate de la laque : la fin de la précipitation est nette et se détermine de la façon que j'indiquerai plus loin.

Préparation de la solution de bleu méthylène. — 12 gr. 5 de bleu méthylène *sans zinc* sont dissous dans de l'eau distillée et la solution est mise à 1 litre et filtrée.

Préparation de la solution de tannin. — 19 gr. 6 de tannin sont dissous dans l'eau distillée et la solution mise à 1 litre.

Mode opératoire. — Mesurer dans un verre 20 cm³ de la solution de bleu méthylène, y ajouter 10 cm³ d'une solution ammoniacale renfermant 100 gr. par litre d'ammoniaque usuelle (à environ 12 gr. 5 °/₀ de NH^3). Faire couler, dans ce mélange, la solution de tannin contenue dans une burette jusqu'à ce que tout le bleu méthylène ait été précipité, ce qui se constate de la façon suivante : sur un morceau de papier à filtrer bien pur, on fait tomber de temps en temps une goutte de la solution de bleu méthylène au moyen d'une baguette de verre effilée. On obtient ainsi des taches composées d'un noyau central très foncé dû au précipité et entouré d'une auréole bleue formée par le bleu méthylène encore en solution ; cette auréole, d'abord foncée et assez étendue, va en diminuant graduellement d'intensité et de surface ; quand tout le bleu est précipité, elle a presque complètement disparu, et le dos de la feuille est *incolore* si l'on a eu soin de prendre un papier suffisamment épais pour ne pas être traversé par le précipité ; on constate que la précipitation est terminée quand 2 gouttes de la solution de tannin ne produisent plus de changement dans l'aspect de la tache.

Avec un peu d'habitude on arrive aussi très facilement à déterminer le moment précis où il faut s'arrêter.

En opérant avec 19 gr. 6 de tannin chimiquement pur par litre, il m'a fallu les quantités suivantes de solution de tannin :

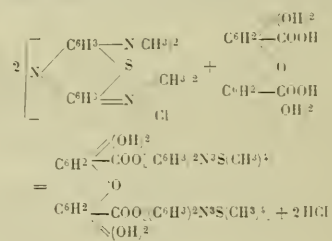
1er essai.	2e essai.	3e essai.
5 cm³	5 cm³	5,1 cm³

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode sur des solutions de tannin de différentes concentrations, j'ai préparé plusieurs solutions renfermant une quantité déterminé de la solution de tannin pur ci-dessus, et j'ai obtenu, par le titrage, les résultats suivants :

			Trouvé.
Solution à 100 °/₀...	5,1 cm³	=	100 °/₀
— 95 °/₀...	5.35 cm³	=	95,3 °/₀
— 90 °/₀...	5,65 cm³	=	90,2 °/₀
— 80 °/₀...	6,3 cm³	=	80,8 °/₀
— 70 °/₀...	7,1 cm³	=	71,8 °/₀
— 50 °/₀...	9,9 cm³	=	51,5 °/₀
— 25 °/₀...	19,6 cm³	=	26,4 °/₀

Quand la solution de tannin est très diluée, il vaut mieux la concentrer, pour obtenir des résultats plus exacts.

Le bleu méthylène employé contenant à peu près 80 °/₀ de produit pur, il est facile de déduire des résultats précédents que 10 gr. de bleu méthylène pur sont précipités par 4 gr. 9 de tannin pur, ce qui prouverait que la précipitation se produit selon l'équation suivante :



Serpoukhoff, 30 juin 1898.

REVUE DES JOURNAUX

TEINTURE DES COLORANTS IMMÉDIATS SUR 20 MORDANTS MÉTALLIQUES

Par MM. Albert SCHEURER et Albert BRYLINSKY.

Extrait du *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, avril-mai 1898.

Les mordants essayés sont :

Ce, Th, Zr, Y, Gl, Al, Co, Ni, Ur, Cr, Cu, Zn, Co, Mn, Sb, Bi, Pb, Sn, Ti, Fe.

Les matières colorantes essayées sont :

0 — Orangé de chloramine (Bayer).
1 — Brun de chloramine —
2 — Rosophénine (Clayton).
3 — Géranine (Bayer).
4 — Bleu d'oxamine (Badische).
5 — Erica NB (Berlin).
6 — Erica 2NG —
7 — Bleu Chicago 6B —
8 — — 4B —
9 — Brun Congo —
10 — Jaune solide diamine (Cassella).
11 — Orangé diamine (Bayer).
12 — Benzobrun foncé —
13 — Benzobleu noir —
14 — — G —
15 — — 5G —
16 — Rose d'aldazine (Société pour l'industrie chimique, à Bâle).
16c — Curcumine S (Berlin).
17 — Orangé de toluylène G —
18 — Azurine brillante 5G (Bayer).
19 — Brun direct R (Geigy).
20 — — G —
21 — Jaune Oriol —
22 — — Soleil —
23 — Beige nouveau —
24 — Orangé Chicago —

25 — Orangé Chicago R (Geigy).
26 — Benzobleu pur } même produit (Bayer).
27 — Benzobleu ciel }
28 — Rose Titan (Read, Holliday et Sons).
29 — Brun benzochrome G (Bayer).
30 — — B —
31 — — R —
32 — Bronze diamine (Cassella).
33 — Benzovert (Bayer).
34 — Brun cachou direct G (Rosé).
35 — — B —
36 — Jaune CR (Gerber).
37 — Bleu de tolamine —
38 — Vert de tolamine —
39 — Bleu nouveau diamine R (Cassella).
40 — Bleu diamine 2B —
41 — Ecarlate diamine B —
42 — Jaune diamine N —
43 — Orangé diamine B —
44 — Rouge solide diamine F —
45 — Violet diamine N —
46 — Vert diamine B —
47 — Chrysamine (Bayer).
48 — Chrysophénine (Leonhardt).
49 — Orangé Micado —

RÉSULTATS

0. — Orangé de chloramine.

Co..... Résistance faible au savon (1).
Ni..... Résistance faible, assez bonne au savon.

1. — Brun de chloramine.

Co et Ni..... Résistance médiocre au savon.

2. — Rosophénine.

Co et Ni..... Résistance faible au savon, surtout pour le cobalt.

3. — Géranine.

Comme la rosophénine.

4. — Bleu d'oxamine.

Ni..... Bleu indigo violacé, bonne résistance au savon.
Co..... Bleu gris, bonne résistance au savon.

5. — Erica NB.

Ni..... Violet rouge, faible résistance au savon.
Co..... Violet rouge, résistance nulle au savon.

6. — Erica 2NG.

Comme la marque NB, mais les teintures sont moins violacées.

7. — Bleu Chicago 6B.

Ni, Co..... Résistance satisfaisante au savon pour Ni.
Cr..... Se teint faiblement, la nuance est solide au savon, mais de couleur indécise.

(1) Tous les savons sont à 2 gr. par litre.

8. — Bleu Chicago 4B.

Comme la marque 6B.

9. — Brun Congo.

Teint tous les mordants, sauf Ur et Sn.
Ce, Th, Y, Zr, Bi. Orangés foncés rabattus.
Gl, Ni..... — moins rabattus.
Al, Zn, Cd..... — plus clairs.
Co, Cr, Ti, Fe... — très rabattus.
Cu..... Bistre orangé.

Au savon à 60° (30 minutes), toutes ces couleurs diminuent d'intensité.

Au savon bouillant :

Al, Zn, Cd, Bi... disparaissent à peu près. Toutes les autres s'éclaircissent en s'avivant. Sont remarquables :
Gl..... Jaune orangé vif.
Cr..... Bois jaunâtre assez vif.
Cu..... Bois foncé.

10. — Jaune solide diamine.

Ni, Co..... Résistance médiocre au savon, surtout pour le cobalt.
Ur, Ti..... Réservent.

11. — Orangé diamine.

Co..... Bois rougeâtre, très solide au savon.
Ni..... Orangé rouge, vif, foncé, solide au savon à 60°, résiste mal au savon bouillant.
Cu..... Bois rougeâtre foncé, tient mal au savon.

12. — Benzobleu foncé.

Ce, Th, Zr, Y, Gl, Co, Cr, Cu, Fe. Bistre orangé clair.
Al, Ni..... Bistre plus rabattu.
Ces couleurs tiennent bien au savon à 60°.
Ur..... Réserve.
Au savon bouillant, le chrome seul est solide ; le cobalt tient assez bien.

14. — Benzobleu noir G.

Ni..... Prune foncé résistant au savon bouillant.
Co..... Prune plus rabattu, résiste moins bien au savon.
Cu, Cr..... Réservent.
Th, Y, Zr, Ur, Bi. Réservent, mais moins.

15. — Benzobleu noir 5G.

Co, Ni..... Teintures en gris sale résistant médiocrement au savon.
Ce, Th, Zr, Y, Cu, Bi, Ti..... Réservent faiblement.

16. — Rose d'aldazine.

Ni..... Rose foncé, résistant médiocrement au savon.
Co..... Rose violacé, plus foncé que le précédent, sans résistance au savon.

16e. — Curcumine S.

Remarque : Teinture acide.

Ni, Co..... Teintures faibles, Ni résiste bien au savon.
Zr, Ur, Ti..... Réservent.

17. — Orangé de toluylène.

Fe..... Bois foncé.
Cu..... Bois orangé.
Gl..... Orangé moyen.
Al..... — moins vif.
Ni, Co, Zr, Th, Y, Cr, Ti, Cd.... Orangés rabattus.

Gl est la seule teinture résistant au savon bouillant, la laque de Al ne tient pas du tout.

18. — Brillante azurine 5G.

Co..... Teinture violette assez forte.
Ni..... Gris violacé foncé, solide au savon.
Ur, Cu, Ti..... Réservent.

Au savon, Ni résiste assez bien ; Co vire au gris.

19. — Brun direct R.

Ni, Co..... Orangé un peu rabattu, surtout pour Co, bonne solidité au savon.

20. — Brun direct G.

Co..... Cachou brunâtre, bonne solidité au savon.
Ni..... Mode jaune rabattu, bonne solidité au savon.

21. — Jaune Oriol.

Y..... Orangé vif jaunâtre.
Ni..... — plus rabattu.
Cu..... — — très foncé.
Gl, Al..... Jaunes orangés vifs.
Th, Zr, Ur..... — — plus rabattus.
Co, Ti..... — — rabattus.
Fe..... Bois orangé soutenu.
Cr..... Jaune orangé très rabattu tirant sur l'olive.

En général, ces couleurs résistent médiocrement au savon, sauf la laque de chrome dont la résistance est très bonne, même au savon bouillant.

22. — Jaune Soleil.

Ni, Co..... Jaunes orangés rabattus, solides au savon.

23. — Beige nouveau.

Ni, Co..... Gris assez foncés, très bonne résistance au savon.
Ur, Cu..... Réservent.

24. — Orangé Chicago G.

Co..... Bois orangé foncé.
Ni..... — clair plus vif.
Cu..... Cachou orangé sale.
Ni, Co, Cr..... Bonne solidité au savon.

25. — Orangé Chicago R.

Ni..... Rouge orangé rabattu.
No..... Grenat orangé clair.
Cr..... — plus clair.
Y, Gl..... Orangés clairs plus ou moins rabattus.

Résistance médiocre au savon, les nuances perdent du rouge, ce qui fait supposer que cette matière colorante est un mélange d'un rouge et d'un jaune.

26 et 27. — Benzobleu de ciel.

Al..... Bleu plus foncé et plus vif que le fond de l'échantillon, résistance nulle au savon.
Gl..... Pas de teinture.
Ni..... Bleu indigo foncé, résistance médiocre au savon.
Co..... Gris bleu sale, résistance médiocre au savon.
Zn..... Teinture faible, résistance un peu meilleure au savon.
Ur..... Réserve.

28. — Rose Titan.

Ni..... Cramoisi assez vif. } Résistance faible au savon
Co..... — plus rabattu. }
Gl..... Cramoisi clair. }
Cr..... — violacé. }
Al..... Ne se teint pas.
Cu..... Orangé rabattu laissant un gris clair après le savon.

29. — Brun de benzochrome G.

Gl, Th..... Teinture foncée en orangé un peu rabattu.
Zr..... Teinture foncée en orangé plus clair.
Ni, Mn, Ti, Fe... Bois orangé assez vif.
Co..... — plus rabattu.
Cu..... Bois jaune sale.
Ur, Zn, Cd, Sb, Pb, Sn..... Teintures nulles.
Ce, Al, Bi..... Orangé rabattu.
Cr..... Bois jaune vif.

Le fond est orangé rose rabattu.

Résistance au savon :

Cr, Cu..... Résistent au savon bouillant.
Mn..... — assez bien.

Les autres se dégradent fortement.

30 et 31. — Brun de benzochrome B et R.

Les oxydes qui fixent ces matières colorantes sont les mêmes que dans le cas précédent, sauf que le titane se montre moins favorable à la teinture.

Les laques de chrome résistent bien au savon bouillant. Ce mordant seul offre de l'intérêt pour ces matières colorantes.

32. — Bronze diamine.

Ce corps montre beaucoup d'affinité pour les mordants :

Cu, Cr, Ti, Fe... Cachou rabattu.
Gl, Y..... — plus clair.
Zr, Th..... — plus rabattu.

Ur, Al..... Cachou plus clair.
Co, Ni, Mn..... Mode.
Zn, Cd, Sb, Bi, Sn. Teintures faibles ou nulles.

Au savon bouillant, les laques de chrome et de cuivre résistent très bien.

Le cuivre et le chrome sont les meilleurs mordants pour cette matière colorante. Les autres teintures offrent également une bonne résistance au savon, bien qu'elles subissent un peu d'éclaircissement.

33. — Benzovert BB et G.

(G donne un peu plus que BB jaunâtre.)

Ni, Y..... Olive bleuâtre sale assez foncé.
Co, Zr, Ce..... Olive sale.
Cr, Gl, Th..... Olive jaunâtre sale.
Cu..... Olive-bois.
Fe, Cd, Mn, Al, Zn, Pb..... Teintures faibles.
Ur..... Fait réserve.

Résistance au savon : Au savon bouillant, les laques de Cu et de Cr résistent assez bien, surtout celle du chrome.

Au savon à 60°, Th, Zr, Gl, Ce jaunissent.

34 et 35. — Brun cachou direct G et B.

(B donne un peu moins orangé que G.)

Cr, Cu..... Bois jaune plus clair que le fond du tissu.
Cd, Mn..... Bois foncé camaïeu du fond.
Th, Ce, Pb, Sn.. Bois plus rouge que le fond, teintures faibles.
Ni..... Teinture faible dans le ton du fond.

Résistance au savon à 60° : Th, Zr, Y, Gl, Cr, Cu ressortent en tons plus clairs et plus orangés sur le fond. Co, Ni, en tons plus foncés et dans la nuance du fond ; au savon bouillant, ces effets s'accentuent. Zr et Cu donnent une nuance cachou, un peu plus rouge pour Zn ; Cr résiste parfaitement.

36. — Jaune CR direct (Gerber).

Cu..... Bois rouge foncé.
Ur..... Orangé assez vif.
Gl..... Jaune orangé.
Ni, Y..... Jaune orangé un peu rabattu.
Th, R, Zr..... Jaune tirant sur l'orangé, teintures claires.
Pb, Ce, Al, Zn, Bi. Jaune plus clair et moins vif.
Co, Ti..... Jaune orangé rabattu.
Sn..... Jaune plus clair que le fond. Ce mordant réserve en partie.

Action du savon à 60° : Il avive et éclaircit Th, Zr, Y, Gl, Al, Co, Ni, Ur, Cu, Ti.
Il enlève Zn, Cd, Bi, Pb.
Il avive Gl considérablement.

Le savon bouillant éclaircit Gl, démonte Cu, est sans effet sur Cr.

Cr et Gl sont les vrais mordants pour ce jaune.

37. — Bleu de tolamine.

Co..... Gros bleu terne, peu solide au savon.
Ni..... Gros bleu, solide au savon.

Les autres mordants ne se teignent pas.

38. — Vert de tolamine.

Co, Ni..... Gros vert.
Cr..... — plus clair.
Cu..... Mode grisâtre.

Au savon bouillant : Co vire au mode, Ni vire au gris.

Les autres mordants se teignent peu ou pas.

39. — Bleu nouveau diamine R.

Ni..... Violet foncé.
Co..... Violet sale.
Zn..... Teinture faible.
Cu, Ur, Zr, Th, Y, Bi, Ti..... Réservent.
Ni..... Résiste assez bien au savon.

40. — Bleu diamine 2B.

Ni..... Gris bleu foncé.
Co..... — plus sale.
Ur, Cu, Ti, Zr, Y. Réservent.
Ni..... Résiste assez bien au savon.

41. — Écarlate diamine B.

Co..... Rouge foncé.
Ni..... — plus brun.
Cr..... — encore plus brun.
Zn, Al, Gl, Y, Cd, Th..... Teintures faibles.
Ur, Zr..... —

La résistance au savon est très médiocre.

42. — Jaune diamine N.

Cr..... Olive jaune vif résistant au savon bouillant.
Ni..... Jaune orangé foncé résistant assez bien au savon bouillant.
Gl, Zr, Th..... Jaune franc, bonne résistance au savon bouillant à 60°.
Ce, Y, Al, Zn.... Jaune orangé, assez bonne résistance au savon à 60°.
Co, Cd..... Cachou orangé vif, résistance faible au savon.
Ti, Ur..... Comme Co, mais moins foncé.
Cu..... Brun orangé foncé, résistance faible au savon.
Bi, Pb..... Jaune orangé foncé, résistance plus faible au savon.

43. — Orangé diamine B.

Ni..... Rouge orangé, bonne résistance au savon à 60°.
Co..... Bois orangé résistant, se ternit au savon bouillant.
Cr..... Mode orangé, résistance nulle au savon bouillant.
Gl, Zn, Cd..... Teintures très faibles.

Particularités : Le mordant foncé d'urane fait réserve, le mordant clair est d'un effet nul.

Le mordant foncé de cuivre réserve, le mordant clair se teint en brun rouge résistant au savon à 60° et nullement au savon bouillant.

44. — Rouge solide diamine F.

Gl..... Rouge vif foncé, résistance très médiocre au savon bouillant.
Al..... Rouge vif foncé, résistance nulle au savon à 60°.
Zr, Th..... Rouges plus bruns, résistance un peu meilleure.
Y..... Rouges plus bruns, résistance nulle au savon.
Co, Ni..... Brun rougeâtre, résistance au savon médiocre pour Co; un peu meilleure pour Ni.
Cr..... Rouge orangé très rabattu, passant au mode rouge par le savon bouillant.
Zn, Cd, Ce..... Rouge clair sale, résistance nulle au savon.
Mn..... Mode-rouge, résistance nulle ou très faible.
Pb..... Mode-rouge, résistance nulle.
Ti..... Rouge orangé très rabattu, résistance nulle ou très faible au savon.

Particularités : Le mordant de cuivre foncé se teint très mal, le mordant faible très bien.

45. — Violet diamine N.

Ni..... Violet rougeâtre.
Gl..... — plus clair.
Co, Cr..... — sale.
Cu, Ur, Ti..... Réservent.

Résistance au savon très mauvaise, sauf pour Ni qui résiste au savon à 60° et passe au gris par le savon bouillant.

46. — Vert diamine B.

Cr..... Teinture moyenne en camaïeu du fond, bonne résistance au savon.
Ni..... Teinture moyenne, résistance faible au savon, vire au gris par le savon bouillant.
Co, Al, Gl, Y, Zr, Ce..... Teintures plus faibles, résistance nulle au savon. Cependant Gl résiste au savon à 60°.
Cu..... Réserve de teinte orangée.
Ur..... Réserve.

47. — Chrysamine.

Cu, Y, Fe..... Bois foncé; surtout Cu.
Ti..... — plus clair.
Ce, Mn..... Mode orangé.
Ur..... Orangé jaune un peu rabattu.
Ni, Al, Gl, Zr, Th. Jaune orangé.
Zn, Bi, Pb..... — plus clair et un peu rabattu.
Cd..... Jaune orangé, teinture faible.
Co..... — — rabattu.
Cr..... Cachou.
Sn..... Réserve quand le mordant est concentré.
Sb..... Ne se teint pas.

Au savon à 60° :

Y, Bi, Pb..... Se dégradent fortement.
Zn..... Est totalement débouilli.

Les autres couleurs se dégradent sensiblement en s'avivant, sauf Cu, Cr, Ti, Mn qui résistent parfaitement.

Au savon bouillant :

Al, Ur, Co, Ce, Ti. Sont enlevés.
Mn, Fe..... Sont fortement atteints.
Gl..... S'éclaircit, mais s'avive en donnant un jaune orangé très pur.

Les vrais mordants pour la chrysamine sont : Cu, Cr, Gl.

48. — Chrysophénine.

Cr..... Jaune olivâtre.
Ni..... — orangé clair.
Co, Al, Gl..... — — plus clair et moins vif.
Cu..... Vert jaune très vif et clair se manifestant au savon bouillant.

A part ce vert au cuivre, aucune couleur ne résiste au savon bouillant.

Les autres mordants ne se teignent pas.

49. — Orangé Micado.

Co, Ni..... Teintures faibles résistant faiblement au savon.
Ur, Zr, Cu, Ti... Réservent.

Tentative de classification des colorants immédiats d'après les caractères tinctoriaux qu'ils présentent.

1re Classe. Ni, Co, teintures franches.
Zr, Ce, Th, Y, Ur, Bi, réservent plus ou moins la teinture.
— Benzobleu noir (By), toutes les marques.
— Curcumine G (Berl).
— Beige nouveau (Geig).
— Chrysamine (By).
— Orangé Micado.

2e Classe. Co, Ni, teintures franches.
Cu, Ur, réservent.
— Bleu de tolamine et vert de tolamine (Gerb).
— Bleu diamine nouveau et bleu diamine 2B (Cass).

3e Classe. Co, Ni, Cr, teintures franches.
Ur ou Cu, réservent.
Zr ou Y réservent, quelquefois simultanément.
— Azurine brillante 5 G (By).
— Brun direct G (Geig) (1).
— Jaune soleil —
— Orangé diamine B (Cass).
— Violet diamine N —

(1) Le brun direct G marche presque avec la 1re classe, sauf qu'il est réservé par le cuivre et qu'il teint le chrome.

4e Classe. Co, Ni, Cr, teintures franches.
Cu, Ur, Zr, Th, Sn, réservent.
— Brun de chloramine.

5e Classe. Co, Ni, Cu, Cr, teintures franches.
Ur, Zn, Th, Zr, Y, réservent plus ou moins la teinture.
— Brun direct R (Geig).
— Orangé diamine (By).
— Chrysophénine, aucun mordant ne réserve. Y se teint légèrement.

6e Classe. Co, Ni, Cr, Zn, teintures franches.
— Benzo bleu de ciel (By).

7e Classe. Co, Ni, Cd, Mn, Cr, teintures franches.
Ur réserve, et quelquefois Ti.
— Erica NB et 2NG (Berl).
— Bleu de Chicago 6B —
— Orangé de Chicago G (Geig).

8e Classe. Co, Ni, Cr, Gl, Y, Al, teintures franches.
Ur, Cu, Ti, réservent.
— Bleu de Chicago 4B (Berl).

9e Classe. Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Cd, teintures franches.
Ti, Ur, Y, Zr, Th, réservent.
— Brun de chloramine (By).
— Géranine —
— Bleu d'oxamine (Bad).

10e Classe. Co, Ni, Cr, Gl, Zn, Cd, teintures franches.
Ur, Ti, réservent.
— Rose d'aldazine (Soc. de Bâle).
— Écarlate diamine B (Cass).

11e Classe. Co, Ni, Cr, Cu, Gl, Zn, teintures franches.
Ur, réserve.
— Rose Titan (Holl).

12e Classe. Ce, Th, Zr, Y, Gl, Al (faiblement), Co, Ni, Cr, Cu, Mn, Ti, Fe, teintures franches.
Ur ne se teint pas.
— Brun de benzochrome G, B, R (By).
— Bronze diamine (Cass), Ur teint plus clair que le fond.
— Benzovert G et BB (By).
— Brun cachou direct G et B Rosé.
— Vert diamine B (Cass).

13e Classe. Teinture franche sur tous les mordants, sauf sur Sb, Sn, Ur.
— Orangé de Chicago R (Geig).
— Brun Congo (Berl).
— Benzobrun foncé (By).
— Jaune solide diamine (Cass), Ti réserve.

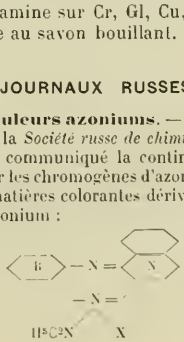
14e Classe. Teinture franche sur tous les mordants, sauf sur Sb, Sn.
— Jaune CR (Gerb).
— Orangé de toluylène G (Berl).
— Jaune Oriol (Geig).
— Jaune diamine N (Cass).
— Rouge solide diamine F (Cass).
— Chrysamine.

Couleurs se distinguant par leur bonne résistance au savon.

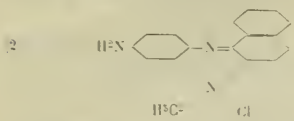
4. — Bleu d'oxamine sur Ni, Co, Fe.
7. — Bleu Chicago sur Ni.
9. — Brun Congo sur Cu, bois orangé foncé très beau. } grande résistance au savon.
— sur Cr, cachou olivâtre. }
— sur Ni, Co, Gl, Y, Zr, Th, Ti, Fe, résistance suffisante.
11. — Orangé diamine sur Co, très bonne résistance.
12. — Benzobrun foncé Cr, } Bonne résistance
13. — Benzo bleu noir Ni, }
16. — Curcumine S Ni, }
17. — Orangé de toluylène Cr, }
Gl, assez bonne.
18. — Azurine brillante 5G Ni, } Bonne résistance.
19. — Brun direct Ni, Co, }
21. — Jaune Oriol Cr, }
22. — Jaune Soleil Ni, }
23. — Beige nouveau Ni, Co, }
24. — Orangé Chicago G Cr, Ni, Co, }
29. — Brun de benzochrome G Cr, Cu, }
32. — Bronze diamine Cr, Cu, }
33. — Benzovert Cr, Cu, }
34. — Brun cachou direct G Cr, Cu, Ni, }
36. — Jaune direct CR Cr, }
37. — Bleu de tolamine Ni, }
38. — Vert de tolamine Ni, }
39. — Bleu nouveau diamine R sur Ni, très bonne résistance au savon bouillant.
40. — Bleu diamine BB sur Ni, bonne résistance au savon bouillant.
42. — Jaune diamine N sur Cr, Ni, Gl, Zr, Th, bonne résistance au savon bouillant.
43. — Orangé diamine B sur Co, bonne résistance au savon bouillant.
44. — Rouge solide diamine F sur Cr, bonne résistance au savon bouillant.
47. — Chrysamine sur Cr, Gl, Cu, bonne résistance au savon bouillant.

JOURNAUX RUSSES

Sur les couleurs azoniums. — Dans la séance du 19 mai de la *Société russe de chimie*, M. W. Schaposchnikoff a communiqué la continuation de ses recherches sur les chromogènes d'azonium. L'auteur a étudié les matières colorantes dérivées de l'éthylnaphtophénazonium :

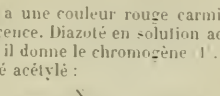
(1) 

Comme la formule le montre, ces safranines ou indulines, renferment un radical gras. Le point de départ a été l'éthylnaphtophénazonium β-aminé ; on l'obtient par la condensation de la dichlorquinonediimine avec la base d'éthyl-β-naphtylamine. C'est l'éthyl-isorosinduline de la formule :

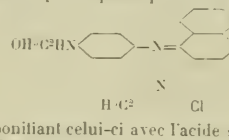


Ce corps a une couleur rouge carmin et montre une fluorescence. Diazoté en solution acide et traité par l'alcool, il donne le chromogène (1).

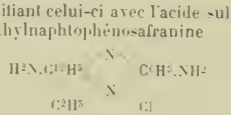
Son dérivé acétylé :



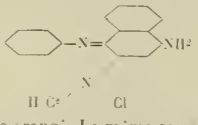
donne avec l'ammoniaque, en solution alcoolique et sous l'influence de l'air, un nouveau dérivé, substitué dans le noyau naphtalique :



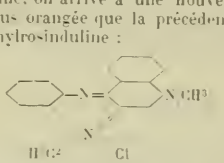
En saponifiant celui-ci avec l'acide sulfurique, on arrive à l'éthylnaphtophénosafranine



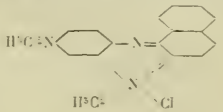
C'est une jolie matière colorante rose, qui possède une fluorescence jaune très forte. Par diazotation en solution alcoolique, le groupe NH^2 s'élimine du noyau benzénique et on obtient l'éthylrosinduline (analogue à la rosinduline ordinaire) :



colorant jaune orangé. Le même corps se forme par l'action directe de l'ammoniaque sur le chromogène (1) dans l'alcool. En remplaçant NH^3 par la diméthylamine, on arrive à une nouvelle matière colorante plus orangée que la précédente ; c'est la diméthyl-éthylrosinduline :

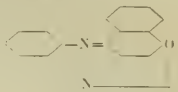


L'isomère de celui-ci, substitué dans le noyau benzénique, a été obtenu par synthèse, en condensant le chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline avec la base d'éthyl-β-naphtylamine :



c'est un colorant violet avec une fluorescence rouge.

En faisant bouillir la solution de chlorhydrate d'éthylnaphtophénazonium avec de la soude caustique, on a une transformation quantitative du chromogène (1) en éthylrosindone :



Ce corps, cristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de petits prismes fusibles à 181° C.

Ainsi, les matières colorantes étudiées, dérivées de l'éthylnaphtophénazonium présentent, en général, de grandes analogies à la rosinduline, à l'isorosinduline et à ses congénères.

En résumé, on pourrait dire que la nature du radical alcoolique, lié à l'azote pentavalent dans la molécule des safranines (ou des indulines) n'exerce pas une plus forte influence que celle du radical acide dans des différents sels du même colorant.

JOURNAUX ALLEMANDS

Sur le moirage des tissus, par M. Glafey (*Farber-Zeitung*, 1898, p. 130, 145 et 168). — Après avoir passé en revue les différentes machines employées jusqu'ici pour obtenir des effets de moirage sur les tissus, M. Glafey, dans le numéro du 1er juin, termine son étude par la description d'une machine inventée par M. Otto Pastor de Crefeld.

Le principe du procédé de moirage est celui indiqué en 1887 par M. A.-M. Gantillon (B. F. 186467) reposant sur le déplacement que l'on fait subir, en certains points déterminés par le dessin à reproduire, aux fils de trame parallèlement à eux-mêmes. Puis on calandre la pièce ainsi traitée, soit en la doublant dans le milieu de sa longueur si on n'a opéré que sur la moitié de la largeur du tissu, soit en la superposant à une autre qui n'a subi aucun traitement si l'opération de déplacement de la trame a porté sur toute la largeur. On peut ainsi obtenir des effets de moirage reproduisant toutes sortes de dessins. Mais tandis que pour appliquer ce principe, MM. Bonnet, Ramel, Savigny, Richard et Cie (B. F. du 2 sept. 1887, n° 185577) font passer la pièce entre une planche ou un rouleau portant gravé en relief le dessin à reproduire et une lame flexible soutenue par une brosse qui déplacera les fils de trame aux endroits où le relief du dessin amènera la pièce en contact avec elle, M. Otto Pastor emploie deux cylindres, dont l'un également gravé en relief se déplace avec la pièce, lui servant de transporteur, devant un autre cylindre garni de lames et animé d'un certain mouvement de rotation en sens contraire. Ces lames sont fixées sur le cylindre parallèlement à son axe normalement à sa surface, de telle sorte que, venant en contact forcé avec le tissu aux endroits correspondants aux reliefs du dessin, elles en déplaceront les fils de trame, laissant indemnes les parties couvrant les creux du rouleau gravé.

L'avantage de cette machine sur celle de Bonnet-Ramel consisterait surtout en ce qu'elle permettrait d'obtenir des dessins beaucoup plus nets et à angles plus accentués, le déplacement des fils de trame ne dépendant pas, comme dans la machine précédente, de la résistance opposée par les liaisons entre chaîne et trame.

Sur la fabrication de la moleskine, par M. E. Gruene (*Farber-Zeitung*, 1898, p. 166, etc.). — M. Edward Gruene étudie la fabrication de la moleskine unie telle qu'elle se fait en Finlande.

Les pièces écrues cousues ensemble par trois sont d'abord rasées, puis passées à l'endroit à une laineuse à 14 ou 24 rouleaux, mais légèrement, de façon à obtenir un duvet court et épais. De là, les pièces vont au blanchiment où, suivant leur destination, elles subiront, soit un simple débouillissage à l'eau, soit une cuite à la soude caustique, soit un blanchiment complet. Mais quelles que soient les opérations qu'aient à subir les pièces, le travail doit toujours se faire au large. Les pièces ont un poids moyen de 7 k. 500 pour une longueur de 27 m. sur 73 cm. de large. Elles sont cousues par 100 à 150 ensemble et sont empilées dans la chaudière après avoir passé dans une machine à laver où on a soin de les faire circuler dans le sens du poil. Ces chaudières sont ouvertes avec double fond à jour, tube bouilleur central et chauffage direct à la vapeur. Les pièces empilées sont recouvertes d'une claie en bois qu'on charge de poids, et on fait arriver l'eau ou la lessive jusqu'à recouvrir la marchandise de 40 à 50 cm. de liquide, puis on ferme avec un couvercle de bois. Les chaudières sont à demi enterrées dans le sol de l'atelier et la partie supérieure est protégée par une garniture en bois contre les pertes de chaleur. A l'intérieur, elles sont peintes à la chaux, peinture que l'on a soin de renouveler tous les deux ou trois mois pour éviter les taches de rouille. La cuite se fait alors suivant les cas : soit 12 h. à l'eau, puis laver, acider 6 h. et laver dans le cas du simple débouillissage ; soit 12 h. à la soude caustique (20 k. soude caustique 77 % NaOH pour 100 pièces), puis laver, acider 6 h. et laver pour le demi-blanc ; soit enfin 12 h. à la soude caustique comme dans le cas précédent, puis laver, acider 6 h., laver, cuire de nouveau 12 h. en soude Solvay (25 k. pour 100 pièces), chlorer 6 h., laver, acider 6 heures et laver si les pièces doivent subir le blanchiment complet.

L'acidage et le chlorage se font dans des cuves quadrangulaires cimentées, celles destinées à l'acide étant en outre garnies de plomb. Correspondant à chacun de ces réservoirs, s'en trouve un autre au-dessous du niveau du sol, où on peut recueillir l'acide ou le chlore provenant du premier et l'y renvoyer à l'aide d'une pompe centrifuge. Les pièces sorties de la chaudière et lavées sont alors empilées sur des doubles fonds dans les réservoirs supérieurs et recouvertes d'une claie chargée de poids. On pompe alors l'acide (HCl à 1° 1/2 B.) ou le chlore (chlorure de chaux à 1° 1/4 B.) jusqu'à ce que la marchandise soit couverte, et laisse 1/2 heure en contact. Au bout de ce temps, on fait écouler le liquide dans le réservoir inférieur et, après une nouvelle 1/2 heure, on la pompe de nouveau sur le tissu qu'on laisse baigner 1/2 heure. On renouvelle ce traitement quatre à cinq fois. Après avoir subi toutes ces opérations, cuite, acidage, chlorage et lavage, ou seulement cuite et lavage suivant le cas, les pièces sont exprimées et encore humides passées à une laineuse garnie de cardes de laiton, de façon à en lisser le poil. Alors, si les pièces ne sont pas envoyées de suite à la teinture, elles sont séchées, de préférence à l'air.

Pour la teinture on les enroule par trois, mais le poids de coton brut représenté par chacun de ces rouleaux varie suivant le traitement que les pièces ont subi. Il est de 21 k. 1/4 avec une perte de 5 % dans le cas du tissu débouilli ; 20 k. avec 10 % de perte dans le cas du demi-blanc et de 16 k. 3/4 avec 25 % de perte pour le blanc blanc. La teinture se fait au jigger qui exige pour chaque rouleau de trois pièces environ 150 litres de bain.

M. Gruene donne ensuite quelques recettes de teinture qu'il serait trop long de citer ici et qui d'ailleurs ne présentent aucun intérêt spécial. Il est seulement à observer que, contrairement à ce qu'on aurait pu croire, il recommande de passer les pièces à l'essoreuse au lieu de les exprimer au large après le dégorgage qui suit la teinture.

Les pièces sont alors lissées, puis apprêtées à l'envers avec l'apprêt suivant :

10 lit. eau,
1 k. colle,
1/4 k. savon de coco.

Ce savon de coco se prépare en cuisant 8 heures 25 k. d'huile de coco avec 50 litres d'eau et 4 k. 1/2 de soude caustique solide à 77 % NaOH.

On sèche ensuite au tambour, brosse à la machine à l'endroit et à l'envers, rase légèrement à l'endroit, brosse de nouveau et termine en passant à chaud à la presse hydraulique. Si on veut un apprêt plus fort, on apprête en plein bain et exprime entre deux rouleaux, mais dans ce cas il faut bien lisser l'endroit du tissu avant séchage pour éviter que les duvets restent agglomérés et collés ensemble. Les moleskines blanches destinées aux tuniques que portent les officiers russes en été ne reçoivent aucun apprêt.

Contribution à la question des taches dans la fabrication des chapeaux de feutre, par M. C. O. Otto (*Färber-Zeitung*, 1898, p. 181). — Selon lui, les deux tiers de ces taches proviennent des opérations précédant la teinture à laquelle il n'en faudrait rapporter que l'autre tiers. Avant teinture, les taches peuvent provenir de la matière première elle-même ou des manipulations qu'on lui fait subir. La laine est souvent souillée de minium provenant de la marque des animaux, ou d'huiles minérales qui, dans les opérations ultérieures, se saponifieront mal ou pas du tout ; enfin elle présente une plus ou moins grande facilité au feutrage et certaines parties d'un même lot se feutreront plus rapidement que d'autres.

En ce qui concerne les opérations par lesquelles doit passer la fibre avant teinture, M. Otto fait les recommandations suivantes : au feutrage, n'employer la vapeur qu'avec circonspection et ne mettre en œuvre que peu de marchandise à la fois pour ne pas la laisser trop longtemps entassée, surtout en été ; apporter la plus grande attention au foulonnage, l'acide donnant, avec le savon, une graisse dont il est ultérieurement difficile de débarrasser la fibre, et ne pas travailler avec des alcalis trop concentrés ; au séchage, ne pas laisser trop s'élever la température et maintenir une bonne ventilation ; ne soumettre au ponçage que des feutres parfaitement secs ; avoir soin qu'au repassage la fibre ne présente ni réaction acide, ni réaction alcaline ; enfin, au décatissage, n'employer que de la vapeur sèche et veiller à ce que les ouvriers ne touchent pas la marchandise avec les mains en sueur.

A la teinture, il faut travailler avec le plus grand soin et la plus grande propreté, les taches provenant

ici la plupart du temps ou des chaudières mal nettoyées, ou d'une addition mal faite du colorant, ou d'une manœuvre défectueuse de la marchandise dans le courant de l'opération.

En suivant bien ces recommandations, termine M. Otto, le teinturier en chapeaux peut être assuré de la réussite, pourvu qu'il surveille toujours de très près le travail et ne se serve que d'appareils parfaitement propres. G. F.

JOURNAUX ANGLAIS

Indigo. *Journal of the Soc. of Dyers & Colourists*, Juin 1898. — L'apparition de l'indigo synthétique à un prix et dans un état qui lui permettent de faire concurrence, et avec de fortes chances de succès, au produit naturel, a ému les producteurs indiens. Ils viennent de former une société (Association pour la défense de l'indigo) qui a chargé M. *Christopher Rawson*, secrétaire de la *Society of Dyers & Colourists*, d'une mission en vue d'étudier et d'améliorer si possible la production et la préparation de l'indigo naturel.

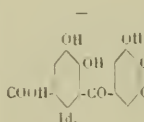
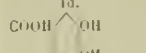
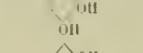
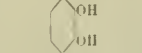
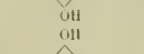
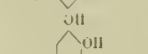
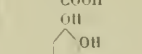
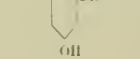
Note sur quelques propriétés du rouge de paranitraniline et couleurs analogues, par Ed. Knecht *Journal of the Soc. of Dyers and Colourists*, Juin 1898. — L'auteur s'est servi des couleurs azoïques pures insolubles formées en combinant le β-naphtol aux diazo de la *p*.-nitraniline et de l'α et β-naphtylamine. Tous ces produits sont volatils; chauffés dans un tube à essai, ils se subliment. Le rouge para se dissout dans certains acides organiques (acétique, tartrique, citrique). Insolubles dans l'eau bouillante, HCl et les alcalis aqueux, il se dissout dans la soude alcoolique. L'ac. sulfurique le dissout aussi en rouge. Enfin le rouge de paranitraniline est plus ou moins facilement soluble dans le benzène, le toluène, le chloroforme, le sulfure de carbone, les alcools éthylique et méthylique, ainsi que dans les huiles et la paraffine fondue [1].

Dans la discussion, M. Jansen indique ce fait remarquable que le rouge para se dissout dans l'ac. nitrique pour donner une solution claire contenant de la *p*.-nitraniline diazotée et du nitronaphtol. Ceci explique, jusqu'à un certain point, le résultat d'un essai de M. Knecht pour la production de rouge para sur la fibre par l'action de l'ac. azotique sur le benzène-azo-β-naphtol, ce qui n'avait donné qu'un brun.

Sur l'absorption des acides tanniques et galliques et d'autres composés analogues par le coton, par Walter M. Gardner et T. Carter *J. of the Soc. of Dyers and Colourists*, juillet 1898. — L'affinité spéciale du tannin pour le coton a fait l'objet de nombreuses études. Il n'avait pas été établi jusqu'ici d'une façon définitive la manière dont se comporte l'ac. gallique.

La théorie que l'absorption du tannin serait purement d'ordre physique et due à la capillarité ne tient pas devant le fait que le tannin est peut-être le seul colloïde absorbé et que la cellulose précipitée possède, pour l'ac. tannique, un pouvoir absorbant supérieur à la fibre de coton. La fibre de laine attire d'ailleurs très peu de tannin de ses dissolutions. D'autre part, s'il y a combinaison chimique, le composé tannin-cellulose formé est très peu stable, puisque un contact d'une heure avec de l'eau enlève tout le tannin.

Les auteurs ont déterminé quantitativement l'absorption de ces substances, ainsi que d'autres indiquées dans le tableau suivant. Dans tous les cas, ils opèrent avec 1000 c.c. d'eau distillée, 10 gr. de coton purifié, 1 gr. de substance. On retire le coton après 3 h. d'immersion à froid et détermine la quantité de matière retenue dans la solution suivant une méthode appropriée.

Formule.	Substance.	Pour cent de substance absorbée.
	Ac. gallotannique.	30-32
	Ac. catéchutannique.	30-32
	Ac. gallique.	0
	Pyrogallol.	4,5
	Phloroglucine.	24-26
	Ac. protocatéchique.	0
	Pyrocatéchine.	0
	Résorcine.	45-50
	Ac. salicylique.	0
	Guaïacol.	0
	Ac. phénylglycolique.	7-8

Les résultats précédents sont les moyennes d'un grand nombre d'expériences. A noter l'absorption remarquable de la phloroglucine et de la résorcine (2,5 et 5 % du poids du coton), composés hydroxylés en méta, tandis que l'absorption des composés ortho (pyrogallol et pyrocatéchine) est pour ainsi dire nulle.

L'influence de l'ac. acétique (très souvent employé dans la pratique) et celles d'autres acides est très remarquable. Les expériences, résumées dans la table suivante, ont été faites avec 4 gr. 5 d'ac. acétique ou la quantité équivalente d'un autre acide.

[1] Voy. l'article de M. Kurz dans cette *Revue*, II, p. 188.

Substance employée.	Pour cent de tannin absorbé par le coton.
A. tannique seul	30-32
— + ac. acétique	48-50
— + ac. formique	48-50
— + ac. propionique	48-50
— + ac. citrique	19-21
— + ac. tartrique	20-22
— + ac. sulfurique	18-20
— + ac. chlorhydrique	30-32
— + eau saturée CO^2	26-28
— + acetate de soude	16-18

La différence d'action entre les ac. acétique et citrique d'une part et les ac. chlorhydrique et sulfurique d'autre part mérite d'être notée. Cette dernière présente une grande importance relative à la neutralisation des eaux dures.

Des quantités variables d'ac. acétique agissent différemment ; l'absorption du tannin est maximum (49-51) quand on emploie 5 gr. $C^2H^4O^2$ par litre. Ce dernier acide semble aussi favoriser la fixation de l'ac. gallique et, en présence de 5 gr. d'ac. acétique par litre, le coton pourrait absorber jusqu'à 8,3 % de l'ac. gallique total (1 gr. p. lit.). R. L.

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

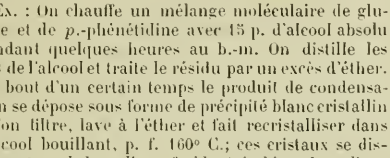
BREVETS ALLEMANDS

PRODUITS CHIMIQUES (Cl. 12).

ORGANIQUES. — **Prépar. de produits de condensation de la *p.*-phénétidine avec le glucose et la galactose** (*Claus et Rée*) (D. P. 97736, 25 sept. 97-11 mai 98).

Ces produits s'obtiennent lorsqu'on chauffe la *p.*-phénétidine avec le glucose en solution alcoolique au b.-m.

Ex. : On chauffe un mélange moléculaire de glucose et de *p.*-phénétidine avec 15 p. d'alcool absolu pendant quelques heures au b.-m. On distille les 2/3 de l'alcool et traite le résidu par un excès d'éther. Au bout d'un certain temps le produit de condensation se dépose sous forme de précipité blanc cristallin qu'on filtre, lave à l'éther et fait recristalliser dans l'alcool bouillant, p. f. 160° C.; ces cristaux se dissolvent mal dans l'eau froide, très bien dans l'eau bouillante.



On peut, dans l'ex. précédent, remplacer le glucose par 1 p. galactose et 2 p. *p.*-phénétidine, p. f. du nouveau produit 165° C. Même constitution que la glucophénétidine.

Préparation d'*o.* et *p.*-nitrobenzylanilines et homologues (*Meister*) (D. P. 97847, 28 juin 96-18 mai 98). — Voy. B. F. 260329, *R. G. M. C.* **1**, p. 91.

Prépar. d'aminobenzylalcools monoalcoyles (*Kalle*) (D. P. 97710, 17 avril 95-9 mai 98). Add. à D. P. 95184.

Ce brevet d'addition a pour but la préparation d'aminobenzylalcools en remplaçant les amines aromatiques primaires du brevet principal par des amines aromatiques secondaires.

Ces bases sont : la monométhylaniline, monoéthylaniline, la benzylaniline, diphénylamine, phénylnaphtylamine, tolylnaphtylamine.

Pour la préparation, on fait agir 1 mol. de formaldéhyde sur 1 mol. d'un sel de l'amine secondaire en présence d'un dissolvant neutre ou acide. Par action de 1 mol. formaldéhyde sur 2 mol. d'une base secondaire, on obtient des dérivés du diphynylméthane. Ex. : On dissout 10 k. de benzylaniline dans 40 k. d'alcool, puis ajoute 12 k. HCl et 40 k. d'eau. Dans cette pâte cristalline, on introduit 4 k. de formaldéhyde 40 %. Au bout de 12 h., le chlorhydrate de benzylaminobenzylalcool est formé; on filtre, presse et transforme le chlorhydrate en base par la soude caustique. P. f. du nouveau produit : 161° C.

On opère de la même façon avec les autres amines secondaires.

Transformation d'aminoanthraquinones en oxy-anthraquinones (*Meister*) (D. P. 97688, 18 avril 97-7 mai 98).

On traite l'amino, en solution sulfurique, par l'ac. nitreux ou l'ac. nitroso-sulfurique.

Ex. *Préparation d'o.-oxyanthraquinone.* — On dissout 1 p. d'amino-anthraquinone dans env. 15 p. de SO^4H^2 66° B, puis on ajoute à la temp. ord. NO^2Na correspondant à 1 mol. d'ac. nitreux. On chauffe ensuite à 90°-120° C. jusqu'à ce qu'une tâte versée dans l'eau se précipite complètement sous forme de flocons jaunes solubles, dans l'alcali dilué. On verse le tout dans l'eau alcaline et précipite par un acide.

On peut, dans l'ex. précédent, remplacer l'aminoanthraquinone par la diaminoanthraquinone ou l'aminoanthraquinone sulfonique, l'α-aminoalizarine et son dérivé sulfonique.

Prépar. d'anthrarufine (*Bayer*) (D. P. 97674, 6 août 97-5 mai 98). Add. à D. P. 60855[90].

On commence par préparer un éther sulfurique de l'anthrarufine en traitant l'érythrooxyanthraquinone par un excès d'ac. sulfurique fumant à une temp. de 40° C., puis transformation de cet éther en anthrarufine, en le chauffant avec un acide.

Ex. : On dissout 10 k. d'érythrooxyanthraquinone dans 200 k. d'acide sulfurique fumant à 80 % SO^3 et laisse en contact jusqu'à ce qu'on ne constate plus la présence d'érythrooxyanthraquinone; puis on dissout dans un alcali et précipite par un acide.

Procédé de précipitation d'*o.* et *p.*-nitrobenzaldéhyde sous forme de dérivés benzylidènes, de solutions aqueuses des sels d'*o.* et *p.*-nitrobenzylidenanilinsulfo (*Meister*) (D. P. 97948, 3 septembre 97-31 mai 98). — Voy. B. F. 273423, *R. G. M. C.*, 1898, p. 332.

Prépar. de sels diazoïques stables [*Cassella*] (D. P. 97933, 22 juin 97-31 mai 98). — Voy. B. F. 268262, *R. G. M. C.*, 1898, p. 86.

Prépar. d'ac. oxynaphtaldéhydesulfoniques *Geigy* (D. P. 97934, 31 juillet 97-7 juin 98).

Ces acides s'obtiennent par action du chloroforme sur une solution alcoolique bouillante des ac. mono, di et trisulfonique de l'α et du β-naphtol.

Ex. : On dissout 17 k. 5 (ac. β-naphtolmonosulfo à 70 %) dans 150 l. d'eau bouillante et ajoute $BaCl^2$ pour précipiter SO^4H^2. On filtre et introduit la liqueur filtrée additionnée de 25 k. de NaOH à 45° B. et 8 k. de chloroforme dans une marmite munie d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant. On chauffe à l'ébullition du chloroforme, puis lorsque celui-ci a entièrement disparu on porte à l'ébullition la solution alcaline pendant un certain temps. On neutralise ensuite la solution encore chaude par HCl exempt de SO^4H^2, traite par 8 k. de $BaCl^2$ et sursature enfin avec NH^3. Le produit cristallise immédiatement et doit être filtré chaud.

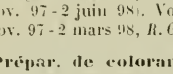
On peut, dans l'ex. précédent, remplacer le sel Schäffer par d'autres acides sulfoniques du naphtol.

MATIÈRES COLORANTES (Cl. 22).

TRIALPHYLMÉTHANE. — **Prépar. de colorants verts et bleus, solides aux alcalis, de la série du trialphylméthane** [*Meister*] (D. P. 97638, 17 juin 97-11 mai 98 et add. D. P. 97822, 21 juill. 97-31 mai 98). Voy. B. F. 268558, *R. G. M. C.*, 1898, p. 126. — [*Meister* (D. P. 98012, 2e add. à D. P. 97638, 14 nov. 97-2 juin 98). Voy. B. F. 268558, add. du 17 nov. 97-2 mars 98, *R. G. M. C.* 2.

AZINES. — **Prépar. de colorants aziniques basiques rouges et violets** *Bayer* (D. P. 97594, 24 févr. 95-5 mai 98).

Ce brevet a pour but la préparation de colorants aziniques basiques solubles dans l'eau par l'action des combinaisons *p*.-nitrosées des amines aromatiques secondaires et tertiaires sur la benzyl-*m*.-toluylènediamine.



Ex. : On dissout, dans 100 k. d'ac. acét. glacial, un mélange de 27 k. de HCl nitrosodiméthylaniline et 21 k. d'*o*.-aminomonobenzyl-*p*.-toluidine, et chauffe, pendant quelques minutes, au b.-m. On verse ensuite la solution rouge dans l'eau chaude, rend alcalin par NH^3 et filtre. On acidule la solution filtrée par HCl et précipite le colorant par le sel et le chlorure de zinc. Il teint le coton tanné en rouge violet. On obtient des colorants analogues en se servant d'autres dérivés nitrosés.

ANTHRACÈNE. — **Prépar. de colorants azotés bleus de la série de l'anthracène** *Bayer* (D. P. 18011, 19 sept. 96-8 juin 98). — Add. à D. P. 95547, du 11 mars 96.

Ce brevet a pour but une oxydation des produits de condensation de 1 mol. d'une leucooxyanthraquinone et de 1 mol. d'une amine aromatique. Les meilleurs résultats sont obtenus avec la quinizarinemonoanilidée ou avec la bordeauxmonoanilide dérivées des α, β et γ leucobordeauxmonoanilidés.

Prépar. d'ac. sulfoniques de colorants aminés de l'alizarine *Bayer* (D. P. 97637, 19 nov. 93-11 mai 98). Add. à D. P. 72204, 16 avr. 91.

Ces colorants s'obtiennent par l'action de SO^3H^2 fumant, de la chlorhydrine, de l'ac. sulfurique monohydraté et de l'ac. métaphosphorique sur les colorants obtenus par action de NH^3 sur les polyoxyanthraquinones.

Ex. : On chauffe, à 90°-100° C., un mélange de 10 k. de produit obtenu par l'action de NH^3 sur l'alizarine pentacyanine, 30 à 40 k. de SO^3H^2 à 20 % SO^3, jusqu'à ce que une tâte soit complètement soluble dans l'eau. On verse alors la cuite dans 500 lit. d'eau, précipite le colorant par le sel, filtre, presse et sèche. Ce produit, soluble dans l'eau, teint la laine chromée en bleu vert. On obtient des colorants analogues avec le bordeaux d'alizarine, le bordeaux de purpurine, flavopurpurine, anthrapurpurine, etc. Les colorants obtenus avec les produits de condensation des anthradiquinones avec les phénols donnent des nuances plus vertes.

On peut, au lieu d'opérer comme dans l'ex. ci-dessus, préparer d'abord les acides sulfoniques des polyoxyanthraquinones et traiter ceux-ci ensuite par NH^3.

Prépar. de colorants pour mordants dérivés de fluorescéines substituées [*Meister*] (D. P. 97640, 2 nov. 97-5 mai 98). Add. à D. P. 86225, 17 mars 95.

On dissout 20 k. de tétrabromofluorescéine en pâte (D. P. 86225) dans 800 lit. d'eau et 95 k. de NaOH 30° B. On chauffe, pendant 1 h., à 50-70° C. et précipite ensuite le colorant par le sel ou un acide.

Prépar. de produits de substitution halogénés au moyen de la résorcine-céruléine. *Meister* (D. P. 98075, 16 oct. 97-6 juin 98).

Ces colorants pour mordants s'obtiennent par l'action des halogènes sur la résorcine-céruléine.

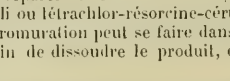
Ex. : On délaye 15 p. 5 de résorcine-céruléine obtenue par action de SO^4H^2 monohydraté et un autre ac. minéral tel que l'ac. phosphorique sur la fluorescéine, dans 400 à 500 p. d'alcool 95 % et ajoute lentement en remuant fortement 16 p. de brome. La combinaison se fait rapidement avec dégagement de chaleur et la plus grande partie du colorant se dépose. On termine la précipitation par addition d'eau. Ce produit se dissout en bleu dans les alcalis ; il teint en bleu vert la laine chromée.

Le dérivé iodé se prépare de la même façon que le dérivé bromé.

On peut préparer des colorants analogues en partant de la di ou tétrachlor-résorcine-céruléine. Dans ce cas, la bromuration peut se faire dans l'eau après avoir eu soin de dissoudre le produit, en présence de NaOH.

Prépar. d'oxynaphtindophénolthiosulfoniques *Badische* (D. P. 97675, 22 oct. 93-11 mai 98).

Ces corps s'obtiennent par oxydation d'un mélange moléculaire de *p*.-diaminethiosulfonique et 1-amino-2-naphtol-6-sulfo ou 1-nitroso-2-naphtol-6-sulfo.



Ces produits, traités par SO^4H^2 concentré, se transforment en thiazines bleues genre bleu méthylène.

Ex. : On dissout, dans 300 p. d'eau et la quantité

de NH³ nécessaire, un mélange de : 24 p. 8 d aminodiméthylanilinethiosulfonique et 23 p. 9 d'aminonaphtolsulfonique. Dans cette solution, on ajoute rapidement, à 12-17° C., en agitant 270 p. d'une solution de chlorure ferrique à 24 %. On filtre, lave, presse et sèche. On obtient une poudre cristalline sol. dans l'eau.

AZOÏQUES. — **Prépar. de colorants substantifs disazoïques secondaires au moyen de la nitro-*m*.-phénylènediamine** *Bayer* (D. P. 97714, 12 juin 97-14 mai 98). Voy. B. F. 268465, *R. G. M. C.* 1898, p. 126.

Prépar. de colorants amino-azoïques dérivés de l'ac. aminonaphtolsulfo G *Meister* (D. P. 98073, 21 sept. 97-8 juin 98). Add. à D. P. 91283, 6 déc. 92.

Ce colorant rouge pour laine s'obtient en remplaçant les nitramines mentionnées dans le brevet principal par le dérivé diazoïque de l'ac. *p*.-nitraniline-*m*.-sulfonique. Ce produit teint la laine en rouge très résistant au savon.

COLORANTS NATURELS. — **Procédé de purification de l'extrait de quillaya** *A. Kauffmann, Aspery Würtemberg* (D. P. 98704, 22 oct. 97-6 juin 98).

On évapore partiellement, dans des cuves en bois doublées de plomb, les eaux mères provenant de l'extraction de l'écorce de quillaya, en évitant d'atteindre l'état sirupeux. Durant cette évaporation, qui doit durer deux jours au moins, les corps résineux contenus dans le liquide se déposent en majeure partie ; alors on enlève le liquide clair, l'extrait proprement dit, à l'aide d'un siphon et enfin on le débarrasse des corps mucilagineux qui y sont encore renfermés en le traitant quelque temps avec de la poudre de zinc et de l'acide oxalique, en ayant soin de remuer constamment la liqueur. Pour 200 litres d'extrait, on prendra 900-1200 grammes d'acide oxalique et 600-800 grammes de poudre de zinc. L'acide oxalique peut être remplacé par l'acide sulfureux; le sel de zinc qui se forme entraîne, en se déposant, les substances visqueuses et simultanément l'extrait est décoloré considérablement par l'hydrogène naissant qui se dégage.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION (Cl. 8).

Procédé de teinture au moyen des sels du groupe du cérium *B. Kosmann* (D. P. 97525, 15 avril 97-21 mars 98) B. F. 273327.

On traite la marchandise à teindre avec la solution d'un sulfate, d'un nitrate ou d'un acétate du groupe cérique (cerium, didyme, lanthane et on passe ensuite dans une solution ammoniacale d'eau oxygénée; par ce traitement, il se produit un dépôt des peroxydes correspondants dans la fibre même et les nuances obtenues sont très riches. Les sels de cerium purs donnent un jaune orangé ou rougeâtre, les sels de didyme un brun, les sels de lanthane, contenant presque toujours du didyme, un jaune couleur paille. Par addition des sels des métaux lourds, tels que le cuivre, le fer, le manganèse, le nickel, le chrome ou l'urane, on obtient des nuances très variées, p. ex. du vert, du brun jaunâtre, du vert bleuâtre ; en ajoutant du tannin, on arrive à des couleurs mode variant du violet au brun ; en employant simultanément du campêche, il en résulte des colorations du rouge cerise au violet. Les variations sont du même ordre si l'on emploie la cochenille, l'indigo ou l'alizarine.

Appareil pour blanchiment et teinture des fibres textiles *E. Homberg, Barmen* (D. P. 98092, 29 déc. 96-2 mai 98).

Revendications : Appareil (fig. 166) à circulation continue, caractérisé par une cuve en bois (K) à fond criblé contenant la marchandise et posée dans la cuve à teindre (*b*) en métal, de manière à former

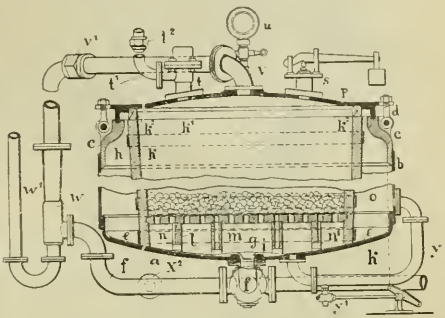


Fig. 166.

un espace circulaire intermédiaire (*o*), et par un tube de communication (*y*) reliant l'espace intermédiaire (*o*) au tube aspirateur (*f*) de la pompe de façon que le liquide qui se déverse de (K) dans (*o*) puisse passer directement dans la pompe et rentrer ainsi dans la circulation continue. Cette disposition a pour effet d'accélérer cette circulation provoquée par un injecteur à vapeur (*w*), la température augmente très rapidement et le blanchiment ou la teinture de la marchandise s'effectue par suite plus vite et d'une façon plus uniforme. Un robinet à trois voies (*x*) permet d'établir les diverses communications; le fond légèrement voûté (*a*) est doublé de plomb et il porte un disque percé (*g*) qui met en communication (K) et (*o*) avec (*f*).

Procédé d'enlevages blancs ou colorés pour rouge de paranitraniline et autres colorants semblables développés sur la fibre *Schlæpfer, Wenner et Cie, Fratte di Salerno* (D. P. 98796, 21 avril 97-13 juin 98).

Revendication : Innovation dans l'enlevage blanc ou coloré du rouge de paranitraniline, etc., après le développement, caractérisé par la réduction de ces colorants à l'aide d'une solution alcaline contenant de la glucose ou autres corps de même nature, de préférence en présence de la glycérine. Voy. *R. G. M. C.*, 1, p. 351.

Appareil de teinture *B. Thies, Oberlangenbielau* (D. P. 95701, 30 déc. 96-7 janv. 98).

Un système de caisses I, II et III, fixé sur les deux pivots IV et V (fig. 168), contient des plaques criblées P limitant les chambres I et III. Pour monter le système, on juxtapose au canal I et à la tête (K) la caisse II contenant la marchandise, on y ajoute ensuite les caisses intermédiaires I et III, etc., et finalement on pose IIIb qui peut être pressé fortement contre les autres caisses au moyen de la vis S. Il est évident qu'on pourra disposer le tout aussi bien verticalement. Dans le cas où l'on teint au bouillon, les soupapes *a, b, d, e, g, h, k, l* correspondantes aux chambres

I et III, portent des tubes rallonges dont le diamètre correspond aux ouvertures des plaques criblées et qui facilitent le passage du bain de teinture en II. La teinture proprement dite s'effectue comme il suit :

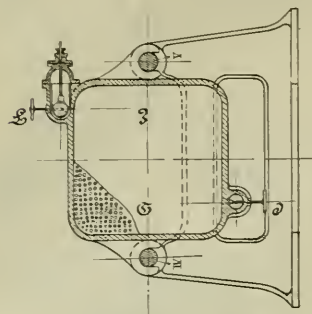


Fig. 168.

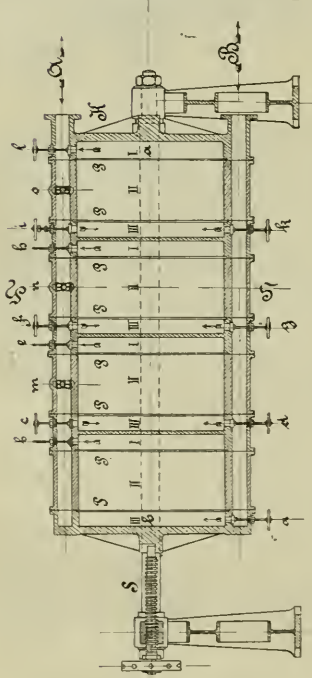


Fig. 167.

On fait passer le bain successivement dans toutes les chambres en fermant les soupapes (*d, g, k*), ouvrant ensuite les soupapes (*a*) dans le conduit B, tout en fermant les soupapes glissantes (*m, n, o*); toutes les soupapes du conduit A restent ouvertes. Le bain entre par B et ressort par A ou inversement en passant par exemple par (*a*), III, II et I (*b, c*), III, II, I, etc. Si l'on veut soustraire le liquide contenu dans l'une des chambres à la circulation générale, il suffit de fermer la soupape de sortie correspondante et d'ouvrir ensuite seulement la soupape d'arrivée du conduit principal.

Procédé pour teindre des fourrures, des poils, etc., au moyen de la paradiaminodiphénylamine (*Erdmann, à Halle*) (D. P. 98431, 20 juill. 97-23 mai 98). Brevet additionnel au brevet 92006.

Revendications : Procédé de teinture des fourrures, etc., consistant à les traiter par une solution de *p.*-diaminodiphénylamine (point de f. 158°) avec ou sans addition des bases dont l'application fait l'objet des brevets antérieurs 47349, 51173, 80814, 92006, ce traitement étant d'ailleurs suivi d'une oxydation.

Exemple I. — Les fourrures sont mordancées avec une solution contenant, par litre :

2 gr. de bichromate de potasse et
1 gr. de crème de tartre

durant douze heures ; on lave et on passe dans un bain de teinture contenant, par litre :

2 gr. de paradiaminodiphénylamine.
2 gr. d'acétate de soude.
50 gr. d'eau oxygénée.

On y laisse la marchandise pendant douze heures ; lave et essore.

La nuance ainsi obtenue est d'un gris clair.

Ex. II. — Une solution filtrée de

30 gr. de *p.*-diaminodiphénylamine,
30 gr. d'acétate de soude,
20 gr. de *p.*-aminophénol,

dans 1 litre d'alcool 50 %, est additionnée d'un volume égal d'eau oxygénée à 3 %. Le poil d'angora imprégné de cette solution et séché à l'air se teint en brun clair.

Procédé pour obtenir un lustre soyeux sur coton à l'aide d'une solution de cellulose nitrée (*P. Jenny, Novarra (Italie)*) (D. P. 98602, 17 août 97-31 mai 1898).

Ce procédé repose sur la propriété de la cellulose nitrée de devenir soluble à froid dans les solutions de certains composés inorganiques comme les sulfures alcalins et surtout les alcalis caustiques, lorsqu'elle a séjourné auparavant dans un poids égal d'alcool. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une solution de 3-5 % de cellulose nitrée dans une solution de soude caustique de 5 à 10° B. A l'aide d'une machine convenable, on imprègne les filés de coton avec cette solution de collodion, on exprime, on passe ensuite dans une solution étendue d'acide sulfurique, on lave de nouveau et on sèche. Par suite du mince dépôt de cellulose nitrée, le coton présentera alors un lustre soyeux.

Production de nuances solides brunes et noires à l'aide du β-naphtol et des tétrazo dérivés du carbazol (D. P. 98432, 29 août 97-23 mai 98) [1].

Ex. I. — *Impression.*

Solution du tétrazoïque :

20 gr. de diaminocarbazol sont dissous dans
20 c. c. d'acide chlorhydrique à 22° B. et
100 c. c. d'eau chaude.

[1] Brevet français de la Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, n° 273532 du 13 avril 1898.

On refroidit, puis on ajoute

200 gr. de glace.
30 c. c. d'acide chlorhydrique à 22° B.
52 c. c. d'une solution de nitrite (298 gr. par litre).

On filtre et on porte à 500 c. c.

Solution du sel de cuivre. — Dans un litre d'eau on dissout

160 gr. de chlorure de cuivre cristallisé ($CuCl^2 + 2H^2O$).
42 gr. 6 d'acétate de cuivre cristallisé.
80 gr. de nitrate de soude.
60 c. c. d'acide acétique à 8° B.

Couleur d'impression I.

400 gr. d'une solution d'adragante à 60 %.
500 c. c. de la solution du tétrazoïque.
50 gr. d'acétate de soude cristallisé.

Couleur d'impression II.

400 gr. d'une solution d'adragante à 60 %.
500 c. c. de la solution du tétrazoïque.
100 c. c. de la solution du chlorure de cuivre.
50 gr. d'acétate de soude.

Apprêt de β-naphtol :

30 gr. de β-naphtol.
50 c. c. de soude caustique à 22° B.
30 gr. de ricinate de soude ; amener à 1000 c. c. d'eau.

On imprime les couleurs d'impression I ou II sur les tissus apprêtés au β-naphtol ; la couleur II donne des nuances plus solides à la lumière.

Ex. II. *Teinture.* — On passe les tissus imprégnés de β-naphtolate de soude dans la solution du tétrazoïque du carbazol avec ou sans addition d'un sel de cuivre, puis on lave.

Les dérivés diaminés du carbazol et les couleurs azoïques correspondantes font l'objet des brevets allemands 46438 et 58165 (classe 22).

Perfectionnement relatif à la mercerisation du coton à l'aide des alcalis caustiques (*Meister, Lucius et Brüning*) (D. P. 98601, 23 avril 1897-31 mai 98) (1).

Le perfectionnement consiste à ajouter un silicate alcalin à l'alcali caustique. Le coton, non tendu, traité par une solution de soude caustique à 28° B., exprimé et lavé, passé en acide sulfurique étendu et séché ensuite, présente un retrait considérable qu'il n'est plus possible de compenser en étirant les écheveaux avant le séchage ; en outre, le coton ainsi traité ne présente pas de lustre soyeux et il est très rude au toucher. Si au contraire on le traite par un mélange de

100 parties d'une solution de soude caustique à 28° B., et de
10 parties de silicate de soude à 41° B.

les opérations ultérieures étant d'ailleurs les mêmes, le retrait est faible et le lustre soyeux et le toucher sont satisfaisants. Une légère tension, telle qu'elle se produit d'elle-même lorsqu'on sèche les filés sur un tourniquet à sécher, suffit pour faire reprendre à la marchandise sa longueur initiale tout en lui communiquant un lustre soyeux aussi intense que celui qu'on obtient d'après le brevet 83564 (Thomas et Prévost).

Cette annulation du retrait par suite de l'addition du silicate ne provient pas de la dilution de l'alcali caustique qui en résulte nécessairement, car l'alcali dilué de 20 % d'eau fait encore éprouver au coton un retrait assez considérable, et la solution du silicate ajoutée dans la proportion indiquée ci-dessus n'est que de 12 % de la solution alcaline.

Il paraît que les propriétés colloïdales de la silice jouent un certain rôle dans cette opération, en ce sens que la silice empêche la diffusion des liquides remplissant les espaces cellulaires dont la membrane est gonflée par suite de l'action de l'alcali caustique ; les cellules n'éprouvant pas de retrait, il est aisé de concevoir que la fibre elle-même doit conserver à peu près sa longueur primitive.

(1) Voy. l'article de M. Buntrock, cette *Revue*, t. 2, p. 222.

DEMANDES DE BREVETS

PRODUITS CHIMIQUES (Cl. 12).

A. 5231-12 mai 97-24 fév. 98 (A. Wülfing). *Prépar. de produits albumineux ferrugineux.*

A. 5325-20 juill. 97-3 mars 98 (Dr Altschul). *Prépar. d'éthers de glycérine du* p.-*acétaminophénol.*

A. 5469-2 nov. 97-24 mars 98 (Actiengesellschaft). *Prépar. de* α_1-α_3 *et* α_1-α_2-*chlorure de nitronaphtalène dérivé d'*α-*nitronaphtalène.*

B. 21174-30 juill. 97-13 janv. 98 (Dr Brauner). *Procédé de séparation de l'alumine des autres terres précieuses.*

B. 19813-3 sept. 96-20 janv. 98 (Boehringer). *Préparation de combinaisons doubles de lactate d'antimoine et lactates alcalins et alcalino-terreux.*

B. 21018-28 juin 79-10 fév. 98 (Bindschedler). *Prépar. d'oxy-*β-*naphtoquinolinesulfoacides.*

B. 20536-23 mars 97-10 mars 98 (Boehringer). *Prépar. d'isoeugénol dérivé d'eugénol au moyen d'éthers phosphoriques.*

B. 21525-16 oct. 97-14 mars 98 (Add. à A. 20457) (Boehringer). *Prépar. d'hétéroxanthine.*

C. 7070-24 sept. 97-13 janv. 98 (W. H. Claus). *Procédé de prépar. de produits de condensation de la* p.-*phénétidine avec glucose et galactose.*

C. 6853-1er juin 97-3 fév. 98 (Add. à D. P. 60547) (Schering). *Prépar. de pipérazine.*

C. 6984-13 août 96-21 fév. 98 (Dr Claus). *Procédé de préparation de* o.-*brome-méthyl-quinoline et* o.-*bromométhylbromequinoline.*

C. 6606-25 nov. 96-17 mars 98 (Add. à A. 7062) (Schering). *Procédé pour l'obtention de triacétonediamine et triacétonealcadiamine.*

F. 10139-27 août 97-21 fév. 98 (Bayer). *Prépar. d'un produit de condensation de tannin et de chloral.*

F. 10113-16 août 97-10 mars 98 (Bayer). *Prépar. de combinaisons leuco de la série de diphénylnaphtylméthane.*

F. 10333-4 oct. 97-14 mars 98 (Thann et Mulhouse). *Prépar. de* m.-*nitro et* p.-*nitro-*o.-*anisidine.*

F. 9711-22 fév. 97-17 mars 98 (Add. à D. P. 93042). Dr Finkler). *Obtention de substances albumineuses dérivées de mélanges et de produits animaux et végétaux.*

F. 10358-25 nov. 97-17 mars 98 (Meister). *Prépar. de* m.-*oxybenzaldéhyde-*o.-*sulfoacide.*

F. 9962-28 mai 97-21 mars 98 (Bayer). *Prépar. d'aldéhydes aromatiques.*

G. 11803-25 sept. 96-20 janv. 98 (Dr Goldberg). *Obtention des sels de guanidine.*

G. 11659-30 juill. 97-27 janv. 98 (Geigy). *Prépar. d'ac. oxynaphtaldéhydesulfoniques.*

G. 11809-27 sept. 97-3 fév. 98 (Add. à A. 11659) (Geigy). *Prépar. de sulfocarboxyoxynaphtaldéhyde.*

G. 10535-28 av. 96-24 fév. 98 (Dr Gmelin). *Prépar. d'un succédané de blanc d'œuf.*

H. 17661-5 août 96-4 avril 98 (Dr Harries). *Prépar. des alcamines des* p.-*aminopipéridines correspondant aux bases d'acétone cycliques.*

B. 12344-5 août 96-4 avril 98 [Dr Habries]. *Prépar. d'alcamines des bases d'acétone cycliques.*

B. 12292-6 fév. 97-27 janv. 98 [F. Hoffmann]. *Prépar. l'acétphénétidinesulfonate de soude.*

K. 14686-19 déc. 96-13 janv. 98 [Dr Knoevenagel]. *Condensation d'aldéhydes aromatiques avec l'ac. malonique*

K. 15247-22 mai 97-3 fév. 98 [Kossuth]. *Récupér. de brome, dans des lessives finales contenant du brome, au moyen d'électrolyse.*

K. 12899-9 mai 95-24 mars 98 [Kalle]. *Prépar. de bases soufrées d'anhydro-aminobenzylalcool et de ses homologues.*

L. 11460-14 juill. 97-3 fév. 98 Add. à D. P. 95415 [Dr Lederer]. *Prépar. des dérivés bromés de l'acétone.*

L. 11416-29 juin 97-14 fév. 98 (Add. a D. P. 91603) [Lepetit, Dollfus]. *Procédé pour la prépar. d'extraits tannants facilement solubles.*

M. 12815-9 mars 97-10 fév. 98 [Matheson]. *Prépar. d'acétanilide ou des acétoluides.*

R. 11309-10 juill. 97-28 fév. 98 [Dr Riegel]. *Procédé pour la prepar. de combinaisons solubles à l'eau de la caséine suivant brevet 91142.*

R. 11146-13 mai 97-7 nov. 98 [Dr Rickmann]. *Procédé pour la prépar. de borates.*

R. 11640-19 nov. 97-17 mars 98 [Riedel]. *Prépar. de salicylacéto-p.-phénétidine.*

S. 10826-10 nov. 97-7 fév. 98 [Salzbergwerk Neu-Stassfurt]. *Prépar. de silicate de potasse soluble.*

S. 10656-7 sept. 97-14 fév. 98 [Monnet] *Prépar. de leucocombinaisons des rhodamines à l'aide d'acide phtalaldéhydique.*

S. 9823-13 oct. 97-24 mars 98 [Monnet]. *Prépar. de chlorures des rhodamines.*

Sch. 12521-15 avril 97-4 avr. 98 [Schmid]. *Prépar. de musc artificiel avec du camphre succiné.*

V. 3861-26 nov. 97-31 mars 98 [Valentiner]. *Procédé de prépar. d'acétophénonephénétidide.*

MATIÈRES COLORANTES Cl. 22.

B. 2683-22 juill. 96-3 mars 98 [J. Ville]. *Prépar. de colorants rouges de triphénylméthane.*

C. 7096-7 oct. 97-24 janv. 98 [Cassella]. *Prépar. de colorants d'aminophénols et de chlorure de soufre.*

C. 7117-23 oct. 91-14 fév. 98 [Cassella]. *Prépar. d'un colorant noir pour coton dérivé d'oxydinitrodiphénylamine.*

C. 5600-27 juin 95-17 fév. 98 (Add. à D. P. 89110) [Cassella]. *Prépar. de colorants polyazoïques d'ac. γ-aminonaphtolsulfo.*

D. 8170-12 av. 97-24 fév. 98 [Dahl et Cie]. *Prépar. d'un colorant teignant directement le coton dérivé de a_1-a_1-dinitronaphtaline-a_2-sulfoacide.*

F. 7173-18 nov. 93-13 janv. 98 [Bayer]. *Prépar. d'ac. sulfonés de couleurs d'alizarine aminées.*

F. 9226-16 juin 97-13 janv. 98 [Meister]. *Prépar. de colorants verts à bleus solides aux alcalins de la série de triphénylméthane.*

F. 10022-20 juill. 97-13 janv. 98 [Meister]. *Prépar. de colorants verts et bleus solides aux alcalis de la série du trialphylméthane.*

F. 10309-1er nov. 97-13 janv. 98 [Meister]. *Prépar. de colorants teignant sur mordant dérivés de fluoresceines substituées.*

F. 9992-11 juill. 97-20 janv. 98 [Bayer]. *Prépar. de colorants disazoïques secondaires teignant directement le coton avec la nitro-m.-phénylénediamine.*

F. 9348-18 sept. 96-3 fév. 98 (Add. a A. 9088) [Bayer]. *Prépar. de colorants bleus renfermant de l'azote de la série de l'anthracène.*

F. 10101-20 sept. 97-3 fév. 98 (Add. à D. P. 91283) [Meister]. *Prépar. de colorants aminoazoïques dérivés de l'aminonaphtolsulfoacide G du D. P. 53076.*

F. 10325-13 nov. 97-3 fév. 98 (Add. à A. 9992) [Meister]. *Prépar. de colorants verts à bleus solides aux alcalis de la série de trialphylméthane.*

F. 9873-22 av. 97-14 fév. 98 [Dr Rémy]. *Prépar. de colorants disazoïques secondaires dérivés de l'éthénylétriaminonaphtalène.*

F. 9109-26 mai 96-28 fév. 98 Add. à D. P. 95530 [Meister]. *Prépar. de colorants polyazoïques basiques des bases d'aminoammonium.*

F. 9179-27 juin 96-10 mars 98 (Add. à D. P. 95530) [Meister]. *Prépar. de colorants disazoïques basiques secondaires dérivés de bases d'aminoammonium.*

F. 9821-5 avr. 97-10 mars 98 (Add. à D. P. 95530) [Meister]. *Prepar. de colorants polyazoïques basiques dérivés de bases d'aminoammonium.*

P. 10065-22 juill. 97-14 mars 98 [Bayer]. *Procédé pour la prépar. de dinitrochrysazine.*

F. 10143-28 août 97-17 mars 98 [Meister]. *Prépar. de colorants noirs pour coton avec la dinitraniline.*

F. 10524-1er juill. 97-21 mars 98 [Meister]. *Prépar. de colorants jaunes solides au lavage et à la lumière de β-diquétones.*

F. 10071-24 juill. 97-24 mars 98 Add. à A. F. 9992) [Bayer]. *Prépar. de colorants disazoïques teignant directement le coton avec la nitro-m.-toluylénediamine.*

G. 11061-31 août 97-14 fév. 98 [Geigy]. *Prépar. de colorants verts solides aux alcalis de diphénylnaphtylméthane.*

G. 11126-2 janv. 97-24 fév. 98 (Add. à D. P. 89397) [Geigy]. *Procédé pour l'obtention de colorants de la serie des verts malachite au moyen de benzaldéhyde-2.4-disulfoacide.*

K. 15467-12 juill. 97-13 janv. 98 [Dr Kehrmann]. *Prépar. de colorants basiques genre rosinduline.*

K. 15691-29 sept. 97-28 fév. 98 [Kalle]. *Procédé de prépar. de colorants sulfureux des polysulfo-naphtalène.*

L. 11527-9 août 97-27 janv. 98 [Levinstein]. *Prépar. de colorants d'oxazine acides verts.*

M. 14519-29 sept. 97-10 fév. 98 [Marchlewski]. *Prépar. d'un colorant brun teignant sur mordants dérivé de gossypol.*

M. 14035-5 mai 97-10 mars 98 [Marchlewski]. *Prépar. de colorants bruns se teignant sur mordants dérivés de gossypol et de combinaisons nitrosées.*

Sch. 12459-27 mars 97-28 fév. 98 [Dr Schneider]. *Procédé de prépar. de colorants polyazoïques à teinture directe.*

S. 10613-16 août 97-28 mars 98 [Monnet]. *Prépar. de colorants verts bleuâtres de la série du triphénylméthane dérivés de l'acide o.-phtalaldéhydique.*

Sch. 12353-22 fév. 97-4 av. 98 [Dr Schneider]. *Procédé d'obtention d'un colorant monoazoïque homogène dérivé de la p.-nitraniline et résorcine.*

V. 2997-3 août 96-13 mars 98 [Vidal]. *Prépar. de colorants noirs sulfurés pour coton.*

V. 2668-26 juin 96-28 mars 98 [Vidal]. *Prépar. de colorants teignant sans mordant.*

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS Cl. 8.

A. 5109-5 févr. 97-17 janv. 98 [F. Ahnert]. *Procédé pour donner au coton, à l'état non tendu, un brillant soyeux.*

A. 5378-27 août 97-17 mars 98 [Andriessen]. *Disposition pour le lavage de tissus tout soie et mi-soie.*

B. 21063-7 juill. 97-13 janv. 98 [Brettschneider]. *Procédé de peinture et de dorure de peluche, velours et étoffes similaires.*

C. 7074-1er sept. 97-14 fév. 98 [Creppy]. *Préparation de tissus plissés ou bouillannés.*

F. 9620-15 janv. 97-17 janv. 98 [E.-W. Friedrich]. *Innovation dans le mercerisage de fibres textiles pour l'obtention d'un éclat soyeux.*

F. 10218-30 sept. 97-21 fév. 98 [Frames]. *Supports pour machines à teindre, etc.*

F. 10144-28 août 97-28 fév. 98 [Meister]. *Prépar. de teintes solides allant du brun au noir brun au moyen de naphtol et de tétrazocarbazol.*

G. 8508-18 avr. 93-28 mars 98 (Add. à D. P. 97065) E. Gessneische Erben]. *Machine à lainer. Tambour avec disposition pour le lainage latéral et l'étendage simultanés du tissu.*

H. 18812-1er juin 97-13 janv. 98 [Heap]. *Pince pour machines à teindre et à sécher.*

H. 19010-19 juill. 97-31 janv. 98 [Hamann]. *Disposition pour*

l'arrêt spontané de la roue-type de machines servant à l'impression de tissus et autres.

H. 18149-28 déc. 96-7 fév. 98 [Homberg]. *Blanchiment, teinture, etc., de fibres textiles et autres au moyen d'un bain mis en mouvement par une pompe rayonnante à vapeur.*

J. 1384-3 juill. 97-3 mars 98 [Jahrig]. *Table pour machines à tondre les tissus.*

J. 1433-16 août 97-10 mars 98 [Jenny]. *Procédé pour l'obtention de brillant soyeux sur coton au moyen de solution de nitrocellulose.*

K. 16061-12 janv. 98-3 mars 98 [Kemmerich]. *Appliques plisseuses pour presses à augets et machines analogues pour l'apprêt de tissus.*

K. 15780-26 oct. 97-14 mars 98 [Knoop]. *Régleur à pression automatique pour calandres hydrauliques.*

L. 11507-26 juill. 97-13 janv. 98 [L. Ladewig]. *Cadre tendeur pliable, pouvant se déplacer en largeur, pour le lavage, le blanchiment, la teinture, etc., de tissus de différentes longueurs et largeurs.*

L. 11234-12 avr. 97-24 janv. 98 [Leske]. *Machine à gaufrer.*

M. 14376-16 août 97-24 janv. 98 [Mathonet]. *Machine tondeuse à deux cylindres pour tondre des tissus en deux directions opposées.*

N. 1234-3 nov. 97-3 mars 98 [Niquet]. *Procédé pour la préparation de tissus de coton pour la fabrication des fleurs et feuilles.*

P. 8928-17 mai 97-17 fév. 98 [J. Philips]. *Disposition de mise en marche spontanée pour machines à apprêter, etc.*

P. 9051-19 juill. 97-17 mars 98 [Otto, Pastor et Cᵒ]. *Procédé d'obtention de dessins à reliefs sur tissus sans pression.*

R. 10453-28 juill. 97-13 janv. 98 (Rolffs et Cᵒ]. *Procédé d'obtention de teintes bleues foncées solides sur mordants combinés de chrome et de fer.*

R. 11298-8 juill. 97-24 janv. 98 [Dr Dietrich et Brockhnes]. *Préparation d'une masse semblable au linoléum par utilisation de cuir brûlé.*

SCH. 10196-28 déc. 96-10 fév. 98 [Schneider]. *Préparation de brillant soyeux sur fibre végétale au moyen de sulfure d'alcalis.*

SCH. 11669-13 juin 96-21 mars 88 [Schmidt]. *Disposition pour l'introduction automatique de marchandise ou large dans des machines à teindre et à apprêter.*

SCH. 12945-16 sept. 97-28 mars 98 [Schiefner]. *Mercerisage de fils de fibres végétales.*

SCH. 13228-27 déc. 97-28 mars 98 [Scharmann]. *Machine à ensimer, teindre, etc., les fils sous forme de chaine.*

T. 5605-27 oct. 97-28 mars 98 [Terry]. *Appareil à décatir à vapeur.*

U. 1310-19 janv. 98-28 mars 98 [Ungnad]. *Perfectionnement dans le satinage de fibres végétales avec des solutions de soie alcalines caustiques.*

W. 12908-28 mai 97-10 mars 98 [Wallach]. *Procédé de fixation de couleurs sur la fibre au moyen des combinaisons ammoniacales ou bisulfitées de formaldéhyde et de colle ou de caséine.*

BREVETS ANGLAIS

BREVETS ACCEPTES

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

MINÉRAUX. — **Procédé pour la préparat. de cyanures alcalins et autres produits cyanés au moyen du phospham** (*Vidal*) E. P. 9215, 10 avr. 97-5 mars 98).

On obtient du cyanate de potassium en chauffant au rouge un mélange de phospham et de carbonate de potasse. En présence de C, Fe, S et C, il se forme respectivement du cyanure, ferrocyanure et sulfocyanate de K. Enfin le phospham réagit sur un oxalate neutre en donnant du cyanogène et sur un oxalate acide en présence de charbon pour former de l'ac. cyanhydrique.

Procédé de séparation et de purification du nitrate d'ammoniaque (*R. N. Lennox*) (E. P. 5183, 2 mars 97-19 fév. 98).

Ce procédé, dont l'application en grand nous semble plutôt dangereuse, consiste à distiller dans le vide (sous une pression correspondant à 2-15 cent. de Hg) à une température n'excédant pas 230° C., un mélange moléculaire de sulfate d'ammoniaque et de nitrate de sodium. On recueille le nitrate d'ammoniaque formé par double décomposition et peut le purifier par une nouvelle distillation dans le vide.

Perfectionn. à la condensation de l'ac. nitrique (*J. V. Skoglund, U. S.*) (E. P. 22816, 5 oct. 97-5 fév. 98).

On emploie un appareil composé de deux tours réunies et remplies de matériaux résistant aux acides. La température de ces tours est maintenue assez élevée pour prévenir la condensation des vapeurs nitreuses que l'on transforme d'ailleurs en ac. nitrique en soufflant de l'air dans l'appareil par une tubulure. Sur le double fond perforé reposent les matériaux (porcelaine, poterie, quartz, verre), sur lesquels doit se condenser l'acide. A la suite des tours on dispose les tuyaux en métal et en verre, refroidis par un jet d'eau et où se condensent les dernières portions d'acide.

Enfin l'appareil se termine par un vase en porcelaine et un tube de plomb. L'acide condensé s'écoule à la partie supérieure. Le plomb chimiquement pur, d'après l'auteur, résisterait à l'action de l'ac. nitrique concentré et bouillant contenant moins de 10 % d'eau.

Procédé et appareil pour préparer l'acide nitrique avec les composés oxygénés inférieurs de l'azote (*L. Rohrmann et H. H. Niedenfur*) (E. P. 29746, 15 déc. 97-19 févr. 98).

Les gaz contenant les oxydes d'azote et de l'oxygène sont envoyés dans une série de colonnes remplies de matériaux résistant aux acides (ou mieux contiennent des plateaux Lunge-Rohrmann) et on s'arrange (en augmentant le nombre des solides ou des plateaux) pour que la surface en contact avec les gaz et la quantité d'eau augmente quand on passe d'une colonne à l'autre, afin de faciliter la réaction des gaz à mesure qu'ils s'appauvrissent en oxydes d'azote.

Les oxydes comme l'ac. nitreux en contact de l'oxygène donnent de l'ac. hypoazotique que l'eau décompose en ac. nitrique et nitreux qui réagit à nouveau.

Une tour reçoit seule de l'eau pure et l'ac. dilué qui s'y forme alimente les autres colonnes.

Perfectionn. à la préparation du borax (*Ch. Masson et Ch. Tillière*) (E. P. 10361, 26 avr. 97-12 mars 98).

Les minéraux contenant de l'ac. borique sont décomposés par un *sel d'ammoniaque* (carbonate, sulfite, bisulfite), ce qui donne du biborate d'ammoniaque et le sel correspondant insoluble de chaux. Le biborate d'ammoniaque est ensuite transformé en biborate de soude par l'action du chlorure ou du sulfate de sodium.

On prépare l'ammoniaque dans une colonne au

moyen d'eaux qui en contiennent ou ses sels, en ajoutant de la chaux vive. On recueille l'ammoniaque dans un appareil absorbeur contenant de l'eau. De là, la solution est envoyée dans un bac où on la sature de CO^2 et ajoute le minéral boronitrocalcite, etc.). On maintient sous pression et élève la température de 30 à 60° C.

Pour 5000 k. de *pandermite* (sesquiborate de Ca de l'Asie Mineure) contenant 46 % d'ac. borique, la digestion est prolongée 5 h. sous une pression de 2 atm. La solution est alors filtrée dans les filtres-presses et envoyée dans une colonne, puis l'on ajoute la quantité nécessaire de NaCl. Après une heure, on ajoute un peu d'ammoniaque puis envoie dans des cristallisoirs où le borax cristallise. Les eaux mères subissent quelques opérations pour décomposer les sels d'ammoniaque formés. Si les minéraux traités renferment du chlorure ou sulfate de sodium, on en ajoute autant en moins à la solution de biborate d'ammoniaque.

Perfectionn. à la méthode de préparation du sulfate ferrique [*W. Wyld et J. H. Cox*] (E. P. 8335, 1er avril 97-19 fév. 98).

Dans un vase en fer, on place 560 k. d'ac. sulfurique chaud (densité 1,72) dès sa sortie de la tour de Glover ou d'un autre appareil où on l'a préparé; on ajoute, en 7 à 10', 252 k. d'oxyde de fer (résidus du grillage de pyrites). On abandonne jusqu'à ce que la réaction soit terminée.

Perfectionn. à la production du sulfate de nickel [*Th. Savage*] (E. P. 9099, 9 avril 97-26 fév. 98).

On traite le nickel (56 k.) par l'ac. sulfurique (224 k.; d. = 1,85) en *présence de nitrate de soude* (28 k.). On dilue jusqu'à la densité 1,2 et chauffe.

Perfectionn. à la préparation du carbonate de plomb [*Eyles, Rapelye, Applegate*] (E. P. 30242, 21 déc. 97-12 fév. 98).

On oxyde d'abord le plomb métallique, puis le soumet à l'action de CO^2.

L'oxydation du plomb s'effectue dans un creuset, situé dans un four et porté à une température très élevée. Le plomb s'écoule par la tubulure chauffée et se trouve réduit en pluie, entraîné et oxydé par un fort courant d'air chaud sortant d'une tuyère. L'oxyde de plomb tombe dans de l'eau légèrement acidulée, puis dans un cylindre avec de l'eau et on fait passer un courant d'air chaud pour obtenir une masse uniforme de protoxyde : dans cette opération, les oxydes inférieurs du mélange absorberaient de l'O, tandis que les peroxydes en céderaient. L'appareil où se fait cette opération se compose d'une enveloppe extérieure, sur laquelle on dispose intérieurement des palettes garnies de pointes. L'air se distribue par une surface perforée.

Dans un appareil analogue, on soumet l'oxyde de plomb PbO à l'action d'un courant d'ac. carbonique.

Perfectionn. à la préparation d'oxydes et d'hydrates par l'électrolyse de solutions salines avec des anodes de métaux correspondants [*O. C. Strecker et H. H. Strecker*] (E. P. 26923, 17 nov. 97-5 mars 98).

On obtient les oxydes insolubles hydratés de Zn, Fe, Sn, Cu, Ni, Co, Bi, Sb, Cd, Ag, Pb en électrolysant des solutions de NaCl (26 %), Na^2SO^4 (15 %), $NaClO^3$ (7 %) avec des électrodes de ces métaux.

On emploie des courants de 0,5 ampère par dm^2 et des tensions allant de 0,6 à 2,2 volts.

Il se forme de la soude et un acide correspondant qui dissout l'anode. Le sel de l'anode est précipité à l'état d'oxyde par la soude formée. Il se dégage à la cathode.

Préparation d'oxyde rouge de fer avec les liqueurs galvanoplastiques résiduelles contenant du chlorure de fer [*T. T. Sill*] (E. P. 10509, 27 avril 97-12 mars 98).

On neutralise, si nécessaire, les liqueurs résiduelles contenant du chlorure de fer avec du fer, et précipite de l'hydrate ferreux par addition de lait ou de carbonate de chaux, en ayant soin de laisser un peu de fer dans la solution. Le précipité est filtré, lavé et finalement oxydé en le chauffant modérément à l'air.

Procédé de prépar. de nitrites alcalins et alcalino-terreux [*John et Angus Mc Goughan*] (E. P. 7715, 25 mars 97-19 mars 98). Voy. B. F. 271890, *R. G. M. C.*, **2**, p. 198).

Prépar. de chlorate de sodium [*A. R. Davis*] (E. P. 12534, 20 mai 97-9 avril 98).

Se forme à côté du chlorure par action de Cl sur Na^2CO^3 anhydre.

Procédé et appareil pour la prépar. d'oxyde et de carbonate de baryum [*W. Feld*] (E. P. 13519, 1er juin 97-7 mai 98).

Prépar. d'eau oxygénée au moyen d'ozone et appareil employé [*Rosenblum, Rideal et Commercial Ozone Syndicate*] (E. P. 12274, 18 mai 97-14 mai 98).

On obtient de l'eau oxygénée par l'action de l'ozone sur l'eau en présence de mat. organiques, en particulier de terpène. On peut former l'eau oxygénée en présence de matières fibreuses pour les blanchir.

Préparat. de silicates alcalins solides et facilement solubles [*Henkel*] (E. P. 9730, 27 avril-11 juin 98).

On traite le silicate de Na ou de K (6 k.) fraîchement préparé par un peu d'eau (1 k.) et chauffe jusqu'à homogénéité.

Après refroidissement, on obtient une masse solide facile à pulvériser et se dissolvant aisément dans l'eau.

ORGANIQUES. — **Préparation des dichloroxypurines alcoylées** [*Boehringer et Sohne*] (E. P. 8915, 30 mars 97-26 fév. 98). Voy. B. F. 265834, *R. G. M. C.*, **1**, 261.

Nouveaux produits de condensation de l'aldéhyde formique avec les tannins [*H. C. Dürkopf*] (E. P. 6790, 15 mars 97-5 mars 98).

Dans les E. P. 816[96] et 6686[97] (*R. G. M. C.*, **2**, p. 83), l'auteur a obtenu, par l'action de proportions moléculaires de formaldéhyde et de tannin, de l'ac. méthylèneditannique : $CH^2 < {C^{14}H^9O^9 \atop C^{14}H^9O^9}$ qu'il appelle encore *tannoforme*.

Si l'on emploie un excès d'aldéhyde formique, il se forme un produit différent, plus riche en carbone que le tannoforme. On chauffe pendant quelques heures, à 95° C., 5 k. de tannin, 1 k. d'aldéhyde formique (ou quantité équivalente de la sol. à 40 %).

On lave à l'eau la masse jaune. Rendements pres-

que quantitatifs. Le produit est, comme le tannoforme, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool, et se dissout aussi dans les alcalis et les alcalis carbonatés d'où les acides le reprécipitent. Il charbonne au delà de 230° C., tandis que l'ac. méthylèneditannique fond sans se décomposer à 230° C. Mais, alors que la solution à froid du tannoforme dans l'ac. sulfurique est jaune et passe au vert de plus en plus foncé, celle du nouveau composé, d'abord jaune, devient jaune rougeâtre, puis rouge brunâtre.

Préparation de phénylalcoylpyrazolones [*Meister*] (E. P. 9268, 12 avril 97-5 mars 98).

On chauffe, en vase clos, le phénylméthylméthoxypyrazol **1:3:5** (Knorr, *B*, **28**, 717) pendant quelques heures à 250-260° C.

On reprend par l'eau, extrait avec du benzène que l'on agite avec une lessive de soude. Par évaporation du benzène, on obtient le phényl **1** diméthyl **2.3** pyrazolone.

Préparat. de *p.*-aminophénol [*Vidal*] (E. P. 5697, 3 mars 97-3 mars 98). Voy. B. F. 264511, *R. G. M. C.*, **1**, 229.

Perfectionn. aux traitements des liquides tannants pour les clarifier, les blanchir ou les décolorer [*P. G. Sanford*] (E. P. 12450, 20 mai 97-26 fév. 98).

L'auteur ajoute aux substances albumineuses végétales ou animales, employées seules jusqu'ici pour clarifier les extraits de tannins, un fluorure ou un borofluorure alcalin qui détermine la précipitation complète de l'albumine quand on chauffe ou additionne d'ac. picrocitrique (?). L'albumine, en se coagulant, entraînerait toutes les impuretés.

Prépar. de produits halogénés inférieurs des albumines par l'action des alcalis sur les composés perhalogénés [*F. Blum*] (E. P. 12871, 24 mai 97-7 mai 98).

Prépar. de mat. albumineuses solubles dans l'eau au moyen de graines [*Meister*] (E. P. 11513, 8 mai 97-19 mars 98).

Les gâteaux de graines (de coton, etc.) d'où on a enlevé l'huile par pression sont débarrassés des corps gras par une digestion dans l'éther ou la ligroïne. On extrait ensuite les matières protéides qu'elles renferment, à 60-80° C., au moyen de la quantité théorique d'une lessive de soude très diluée. On filtre et évapore à sec dans le vide.

Perfectionn. à la prépar. d'aldéhydes au moyen des alcools [*Cohen*] (E. P. 13214, 28 mai 97-30 avril 98). Voy. *R. G. M. C.* **2**, 125, B. F. 268902.

Prépar. d'aldéhydes aromatiques [*Bayer*] (E. P. 13709, 3 juin 97-16 avril 98). Voy. B. F. 268168, *R. G. M. C.*, **2**, p. 86.

A la 8e ligne du texte, lire 1/2 k. Cu^2Cl^2 au lieu de CH^2Cl^2.

Préparat. d'ac. *o.* et *p.*-nitro-benzylaniline-sulfoniques [*Meister*] E. P. 15890, 3 juill. 97-28 mai 98).

Au lieu de traiter le produit de chloruration incomplète de l'ortho ou du paranitrotoluène par de l'aniline, E. P. 22041[96] et B. F. 260239, *R. G. M. C.*, **1**, 91, on emploie un acide sulfanilique ou un homologue.

Ex. : 32 k. 4 du produit brut de l'action du chlore sur l'o. ou le *p.*-nitrotoluène correspondant à 17 k. 1 de chlorure de nitrobenzyle sont portés à l'ébullition pendant quelques heures dans un récipient muni d'un condenseur avec 23 k. 3 de métasulfanilate de soude (83,5 %) et 6 k. Na^2CO^3 dans 100 l. d'eau. Après refroidissement, on sépare la solut. aq. du sel sodique de l'ac. nitrobenzylsulfanilique du nitrotoluène. L'addition d'un ac. minéral à cette solution précipite l'ac. nitrobenzylsulfanilique.

On peut remplacer l'ac. métasulfanilique par les ac. toluidine, xylidine ou naphtylamine sulfoniques.

Production de sels diazoïques sous une forme stable [*Cassella*] (E. P. 15353, 26 juin 98-28 mai 98). Voy. B. F. 268261, *R. G. M. C.*, **2**, p. 86

Préparat. de thiopurines par l'action des sulfhydrates alcalins sur les purines chlorées [*Boehringer et Söhne*] (E. P. 4736, 25 fév. 28 mai 98).

Préparat. de solutions albumineuses et d'albumines solubles au moyen d'ammoniaque [*Brenner*] (E. P. 12712, 22 mai 97-20 mai 98).

PHARMACEUTIQUES. — **Production de composés de l'ichtyol** *Knoll et Cº* (E. P. 11344, 6 mai 97-6 mai 98).

Prépar. d'iodoforme stérile [*E. Schering*] (E. P. 11228, 5 mai 97-2 avril 98).

Production de nouveaux produits pharmaceutiques par l'action de l'hexamétylènetétramine sur le tannin *Bayer* (E. P. 10790, 30 avril 97-9 avril 98).

Perfectionn. à la prépar. de xanthines et dérivés *Boehringer et Söhne* (E. P. 5949, 10 mars-23 avril 98).

Prépar. de xanthines et dérivés chlorés [*Boehringer*] (E. P. 5949, 10 mars-23 avril 98).

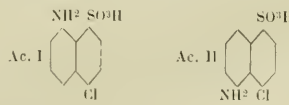
Perfectionn. à la prod. d'acétophénonephénétidine *F. Valentiner* (E. P. 5456, 5 mars-23 avril 98).

MATIÈRES COLORANTES.

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX. — **Oxydation des leucobases dér. du triphylméthane au moyen d'ozone** [*Otto*] (E. P. 14917, 19 juin 97-14 mai 98). — Voy. B. F. 267881, *R. G. M. C.*, **2**, 86).

AZOÏQUES. — **Prép. de naphtylamines chlorées et mat. col. dérivées** [*Read Holliday, Turner et Dean*] (E. P. 13999, 8 juin 97-7 mai 98).

Par nitration puis réduction de l'ac. chloronaphtalènesulfonique **1 : 4**, on obtient les deux composés :



ces ac. donnent avec les diazo et tétrazo de nouvelles mat. col.

Ex. I : Dans la solution de 100 k. de chlorosulfonaphtalène **1 : 4** dans 250 k. H^2SO^4, on verse un mél. de 50 k. d'ac. sulfurique conc. et de 36 k. d'ac.

nitrique (70 % HNO³) en maintenant au-dessous 25° C. On introduit dans de l'eau, réduit avec Fe et transforme en sels de Na. On sépare les sels par différence de solubilité, le sel de Na de l'ac. I est beaucoup moins soluble que celui de l'ac. II.

Ex. II : On combine le diazonaphtalène disulfo avec HCl d'α-naphtylamine, rediazote et copule avec l'ac. chloronaphtylamine sulfonique I.

La mat. col. teint la laine s. b. n. ou ac. en noir bleuâtre.

Ex. III : On copule le tétrazo-diphényle avec l'ac. II en présence d'acétate de soude. On isole la couleur au bout de quelques jours après avoir rendu alcalin avec Na^2CO^3. Le colorant teint directement le coton en rouge bleu.

Ex. IV : On combine une mol. de tétrazoditolyl avec 1 mol. d'ac. II et fait agir sur le produit intermédiaire une mol. d'ac. naphtionique. On a ainsi une mat. col. rouge bleuâtre.

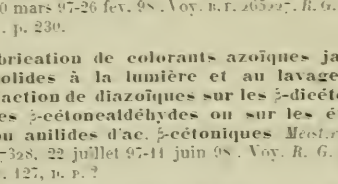
Préparation de couleurs azoïques substantives (*Poirrier*). E. P. 11997, 14 mai 97-16 avril 98. Voy. B. F. 266913. *R. G. M. C.*, **1**, 403.

Perfectionn. à la prép. de mat. col. azoïques directes pour le coton (*Kalle*). E. P. 8255, 30 mars 97-26 fev. 98. Voy. B. F. 265227. *R. G. M. C.*, **1**, p. 230.

Fabrication de colorants azoïques jaunes solides à la lumière et au lavage, par l'action de diazoïques sur les β-dicétones, les β-cétonealdéhydes ou sur les éthers ou anilides d'ac. β-cétoniques (*Meister*). E. P. 1328, 22 juillet 97-14 juin 98. Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 127, B. F. ?

Production de nouvelles mat. col. bleues polyazoïques (*Claus, Bee et Marchlewski*). E. P. 15577, 28 juin 97-14 juin 98.

La demande définitive ne mentionne que les colorants de formule générale :



P = paradiamine.

Ex. : On verse la solution tétrazotée de 24 k. 4 de dianisidine dans une sol. alcaline de 24 k. 4 de sulfonaphtol **1. 4**. Le produit intermédiaire formé contenant un groupe diazo libre est combiné en sol. alcaline avec 37 k. du composé amidooxyazoïque formé par l'action de 23 k. 9 du diazo de l'ac. amidosulfonaphtol γ sur 31 k. 9 d'ac. amidonaphtoldisulfonique H en présence de carbonate de soude. La combinaison commencée à la température ordinaire se termine à 50° C. Le colorant obtenu teint le coton en bleu.

On peut remplacer la dianisidine par la benzidine (bleu rougeâtre), par la *p*.-diazoacétanilide que l'on combine d'abord avec l'ac. Neville-Winter, puis on saponifie avec la soude, rediazote et copule avec ac. γ — N = N — ac. H. On a ainsi un bleu vert.

Préparation de mat. col. jaunes à rouge-orangé teignant le coton non mordancé (*Bayer*). E. P. 15479, 2e juin 97-14 juin 98.

Elles se préparent en copulant proportions équimoléculaires de nitro-*m*.-phénylénediamine (*Bayer*, VII. 1259 ou de nitro *m*.-toluylénediamine (*Bayer*, VIII. 1241 et III. 219 et du diazoïque de l'amidoazobenzène *p*.-sulfonique ou de ses homologues.

Les couleurs obtenues sont brillantes et se distinguent par leur résistance aux acides, aux alcalis et à la lumière. Ex. : 27 k. 7 de *p*.-amidoazobenzène sulfonique diazotés avec 7 k. de $NaNO^2$ et 21 k. HCl (36,5 %) sont introduits dans la solution de 16 k. de nitrométaphenylénediamine dans 2000 l. d'eau et 21 k. d'ac. muriatique (36,5 % HCl). On élève graduellement la température du mélange jusqu'à 50-60° et filtre après 12 h. l'ac. libre formé. On transforme en sel de sodium en dissolvant à chaud au moyen de Na^2CO^3. On sale, filtre et sèche la couleur. C'est une poudre rouge orangé qui teint directement le coton en nuances rouge orangé intenses et très brillantes, solides aux ac., aux alcalis et à la lumière.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Préparat. de mat. col. soufrées** (*Vidal*). E. P. 6915, 11 mars 97-26 fév. 98. Voy. B. F. 265900. *R. G. M. C.*, **1**, p. 231.

COLORANTS NATURELS. — **Méthode perfectionnée pour préparer l'extrait de campêche** (*Bucher*). E. P. 75, 1er janv.-19 mars 98.

En général, l'hématéine $C^{16}H^{12}O^6$ donne des résultats supérieurs à l'hématoxyline $C^{16}H^{14}O^6$ des extraits de campêche. Et à part l'oxydation des débris de bois de campêche à l'air, on a proposé d'effectuer cette transformation à l'aide des ac. hypochloreux et chlorique, des chlorates nitrates et même par l'emploi du chlore gazeux ou dissous.

L'auteur préconise les oxydes d'azote NO^2 et N^2O^4 pour obtenir une oxydation plus ménagée.

On fait passer les gaz formés par l'action de 70 k. d'ac. nitrique $d = 1,40$ sur 20 k. de sucre à 80° et dilués dans beaucoup d'air dans 1 000 k. d'un extrait de campêche de $d = 1,10$ maintenu à la température ordinaire.

L'hématéine formée se précipite. On neutralise l'ac. azotique formé avec 50 k. de carbonate de soude et sépare le précipité.

Perfectionn. au traitement de la mat. col. du campêche (*J. E. et C. S. Bridge*). E. P. 13043, 9 juin 97-20 mai 98.

On effectue l'oxydation de la mat. col. du campêche au moyen de bioxyde de manganèse finement divisé, avec ou sans ac. acétique.

Ex. : A une tonne de débris de bois de campêche on ajoute 27 k. MnO^2 et extrait à l'eau bouillante, on additionne les dernières liqueurs de 22 k. Na^2CO^3 que l'on neutralise ensuite avant l'évaporation. On concentre jusque 32° Tw.

On peut aussi ajouter MnO^2 aux extraits déjà préparés et non oxydés.

ACRIDINE. — **Production de diaminophényl-acridines asymétriques** (*Badische*). E. P. 14921, 19 juin 97-7 mai 98. — Voy. D. P. 94951. *R. G. M. C.*, **1**, 392.

TRIALPHYLMÉTHANE. — **Prépar. de mat. col. vertes tirant sur mordant au moyen de fluorescéines halogénées** (*Badische*). E. P. 14921, 19 juin 97-14 mai 98. — Voy. B. F. 267224. *R. G. M. C.*, **1**, 403.

Prépar. de matières colorantes à fonction acide (*Prud'homme*) (E. P. 16713, 14 juill. 97-28 mai 98). — Voy. B. F. 268686, *R. G. M. C.*, **2**, 126.

Production de colorants du triphylméthane solides aux alcalis (*Meister*) (E. P. 16483, 12 juill. 97-28 mai 98). — Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 126, B. F. 268558.

Matières colorantes dérivées du diphénylnaphtylméthane solides aux alcalis (*Bayer*) (E. P. 15478, 29 juin 97-28 mai 98). — Voy. B. F. 264999, *R. G. M. C.*, **2**, 126.

Prépar. de mat. col. vert bleu solides aux alcalis et dérivées du triphénylméthane (*Poirrier*) (E. P. 18602, 31 juillet 97-11 juin 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 87, B. F. 268172.

ANTHRACÈNE. — **Prépar. de nouveaux colorants bleus : p.-diamino-anthrarufine et chrysazine sulfonées** (*Bayer*) (E. P. 12011, 14 mai 97-30 avril 1898). Voy. *R. G. M. C.*, **1**, 404, B. F. 226999 et *R. G. M. C.*, **2**, 167, D. P. 96364.

Matières colorantes noires de la série de l'anthraquinone teignant le coton directement en bain froid (*Badische*) (E. P. 14918, 19 juin 97-14 mai 1898). Voy. add. B. F. 249511, *R. G. M. C.*, **1**, 403.

ANTHRACÈNE. — **Préparat. de mat. col. bleues tirant sur mordant dérivées des dinitroanthraquinones** (*Badische*) (E. P. 16495, 12 juillet 97-11 juin 98). Voy. B. F. 269849, *R. G. M. C.*, **2**, p. 127.

Fabrication de mat. col. teignant les fibres animales (*Badische*) (E. P. 16496, 12 juillet 97-18 juin 98).

Si dans la préparation des bleus d'anthracène au moyen des nitroanthraquinones (E. P. 19588 et 19589 de 1891 ; 13029, 13147, 15246, 15325 de 1892), on ajoute un composé phénolique ou oxycarboxylé, on obtient de nouveaux colorants teignant la laine sur b. ac. en nuances brillantes allant du violet au bleu et qui par chromage subséquent donnent des verts bleus ou des bleus verts.

On procède par ex. ainsi : On chauffe plusieurs heures au-dessous de 130°, 10 k. **1.4** dinitroanthraquinone avec 50 à 100 k. ac. sulfurique fumant (12 à 40 % SO^3) et 1 k. 5 de soufre en poudre. On peut aussi ajouter de l'ac. borique. Quand le colorant est complètement soluble dans l'eau, on laisse refroidir et introduit 8 k. d'ac. gallique. On complète la réaction en chauffant à 50-60° pendant 5 à 6 h. On refroidit et verse dans de l'eau glacée et précipite la couleur avec du sel. Le tableau suivant donne les propriétés de quelques colorants obtenus par ce procédé :

COMPOSÉ phénolique employé.	Pour cent de SO^3 de l'ac. employé.	SOLUTION DU COLORANT DANS H^2O	SOLUTION DU COLORANT DANS Na^2CO^3	SOLUTION DU COLORANT DANS NaOH	SOLUTION DU COLORANT DANS H^2SO^4	TEINTURE SUR LAINE Non mordancée.	TEINTURE SUR LAINE Après chromage.
Ac. gallique...	12	Violet bleu.	Bleu.	Vert bleu.	Brun rouge.	Violet.	Vert bleu.
	40	Bleu.	Bleu.	Vert.	Vert-olive.	Violet bleu.	Vert.
Pyrogallol.....	12	Violet bleu.	Bleu.	Bleu vert sale.	Olive sale.	Violet bleu.	Bleu vert.
	40	Bleu.	Bleu vert.	Bleu vert.	Vert-olive.	Violet bleu.	Vert.
Résorcine.....	12	Bleu.	Bleu vert.	Bleu vert.	Olive sale.	Violet	Bleu verdâtre.
	40	Bleu.	Bleu pur.	Bleu pur.	Bleu pur.	Violet bleuâtre.	Vert bleu.
Phénol.....	12	Violet.	Bleu.	Bleu vert.	Brun jaune.	Violet rouge.	Bleu verdâtre.
	40	Bleu.	Bleu.	Bleu pur.	Vert-olive.	Bleu.	Bleu vert.
α-naphtol.....	12	Bleu.	Bleu.	Bleu pur.	Olive sale.	Violet.	Bleu vert.
	40	Bleu.	Bleu.	Bleu verdâtre.	Vert-olive.	Bleu.	Vert.
β-naphtol.....	12	Violet.	Bleu vert *.	Vert bleu *.	Jaune brun.	Violet.	Bleu vert.
	40	Bleu violet.	Bleu	Bleu vert.	Vert-olive.	Bleu violet.	Bleu vert.
β^1 - β^3 - dioxy-naphtalène..	12	Violet.	Bleu.	Vert bleu.	Olive.	Violet.	Bleu verdâtre.
	40	Bleu.	Bleu.	Bleu vert.	Vert-olive.	Bleu violet.	Vert bleu.
Ac. β-naphtol-sulfonique de Schäffer.....	12	Violet bleu.	Bleu.	Bleu vert.	Brun.	Viol. rougeâtre.	Bleu verdâtre.
	14	Bleu.	Bleu.	Bleu vert.	Vert-olive.	Bleu violet.	Vert bleu.

(*) Solution fluorescente verte.

OXAZINES. — **Préparation de nouveaux colorants de la série des oxazines** (*Durand-Huguenin*) (E. P. 6055, 11 mars-30 avril 98).

On obtiendrait des leucos de nouvelles matières colorantes en chauffant les oxazines sous pression, en l'absence d'air et en présence d'ac. sulfureux, de sulfite ou de bisulfite alcalin. Le produit formé avec la gallocyanine teindrait la laine mordancée au chrome en bleu pur (1).

Ex. 1 : On chauffe 4 à 5 h. à 100° dans un autoclave un mélange de 20 k. gallocyanine, 100 k. eau distillée et 25 k. de sulfite normal (ou 18 k. d'une sol. de bisulfite à 40° B). Le leuco formé peut se réoxyder à l'air. Il donne en teinture (sur laine et coton mordancés au chrome) des nuances plus bleues et plus brillantes que la combinaison bisulfitique ordinaire de la gallocyanine.

(1) La gallocyanine ainsi traitée donne sur laine chromée une teinture à peine plus bleue, mais surtout plus pure et plus brillante que le produit primitif. Il nous semble aussi peu probable que l'on soit en présence d'un composé chimique nouveau et peut-être ne s'agit-il que d'une espèce de purification. H. L.

DIVERS. — **Colorants soufrés allant du brun au noir** *Meister* E. P. 13104, 27 mai 97-16 avril 98. Voy. *R. G. M. C.*, **1**, 404, B. F. 267361.

Prépar. de colorants jaunes dérivés de la benzoïne et de l'ac. gallique *Badische* E. P. 14919, 19 juin 97-14 mai 98. Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 78, B. F. 95739.

Perfectionn. à la préparation de mat. col. *Vidal* E. P. 14152, 10 juin 97-23 avril 1898. Voy. *R. G. M. C.*, **1**, 404, B. F. 267108.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MERCERISAGE. — **Perfectionn. au mercerisage des tissus végétaux** *Meister* E. P. 11315, 6 mai 97-5 mars 98.

On peut prévenir le rétrécissement des tissus pendant le mercerisage sans recourir à la tension.

1° En soumettant immédiatement la matière fibreuse imprégnée de lessive alcaline à une forte pression entre des cylindres. On enroule ensuite pour éviter le contact de l'air dont l'oxygène s'unirait à la fibre pour former de l'oxycellulose. On lave ensuite.

Les pièces enroulées subiraient une diminution de surface supérieure aux tissus non enroulés (?).

La diminution de surface serait de 1 %.

2° On prévient aussi la diminution des dimensions des mat. fibreuses en ajoutant au liquide alcalin mercerisant une proportion convenable (10 à 20 %) d'un agent colloïde organique ou minéral comme la dextrine, le verre soluble, l'aluminate de soude, etc. Ces substances ne traversent pas les membranes des cellules aussi facilement que l'eau ou les cristalloïdes : elles resteraient dans l'intérieur des cellules et les empêcheraient de rétrécir leurs dimensions.

Perfectionn. aux appareils pour le mercerisage des fibres végétales sous tension *E. Crepy* E. P. 9056, 9 avril 97-26 fev. 98.

On tend les écheveaux *c* sur deux rouleaux *a*, parallèles et mobiles autour de leurs axes. Ils sont

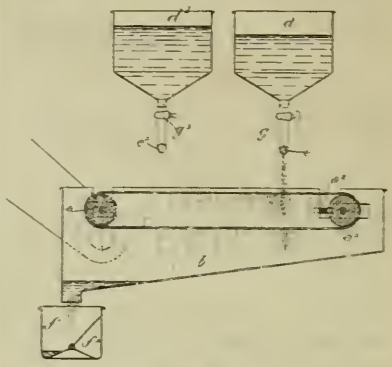


Fig. 169.

placés dans une cuve *b* et l'on peut, en déplaçant *a* parallèlement à son axe, au moyen de la vis a^2, produire la tension nécessaire. On laisse alors la solution mercerisante s'écouler de *d* sur les écheveaux qui sont mis en mouvement par les rouleaux, jusqu'à ce que les fibres soient bien imprégnées. On procède alors au lavage, soit avec l'eau placée en d^1, soit en déplaçant les rouleaux qui supportent les files et en les plongeant dans de l'eau (fig. 169).

Perfectionn. aux procédés de mercerisage des fibres ou tissus textiles *Thomas et Prevost* E. P. 9517, 14 avril 97-14 avril 98.

On augmente le lustre permanent obtenu en traitant le coton sous tension par la méthode de Mercer

Fig. 171.

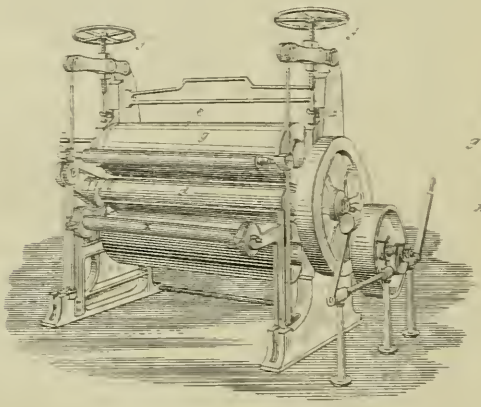


Fig. 170.

Fig. 172.

en le soumettant à une forte *pression* avant le séchage. La pression peut être exercée soit uniformément, soit seulement sur certaines parties du tissu. On peut se servir de l'appareil figuré en 170. Le tissu mercerisé est placé sur le rouleau *x*, de *x* le tissu passe autour du cylindre presseur *d*, puis entre celui-ci et un autre cylindre *e* de plus grandes dimensions et qui est maintenu contre *d* à l'aide d'une

vis *f*. Aux deux extrémités de *x* se trouvent des disque qui forment frein et au moyen d'une vis fig. 172 on peut facilement régler la tension du tissu qui se déroule.

La figure 171 indique le chemin suivi par le tissu dans la machine.

TEINTURE. — **Perfectionn. aux machines à teindre les écheveaux** *Bentley et Burgoyne, Bradford* (E. P. 7809, 26 mars 97-19 fév. 98).

Ce perfectionn. a pour but d'éviter l'enroulement des écheveaux sur les rouleaux. On dispose sur ceux-ci, à l'intérieur des écheveaux, une toile sans fin.

Les figures 173 et 174 sont l'élévation de côté et la

Fig. 173. Fig. 175.

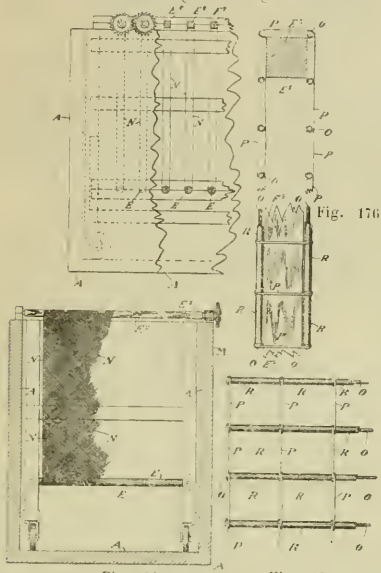


Fig. 176.

Fig. 174. Fig. 177.

section d'une machine décrite dans la E. P. 23748[96] (*R. G. M. C.*, **1**, p. 359) pourvue du perfectionnement.

Le coursier sans fin N est d'une substance sans action sur le bain de teinture (substance fibreuse ou toile métallique), il est supporté par les bâtons E^2E. Les fig. 175 et 176 représentent la section et le plan d'une tige E^2 avec une portion de toile métallique, encore figurée en 177.

Ce coursier métallique est constitué par une série de fils *o* réunis par d'autres fils plus petits P, dont la longueur est égale à l'épaisseur des tiges E^2 comme le montre la figure 175.

IMPRESSION. — **Perfectionn. aux appareils à laver et nettoyer les doubliers, dans l'impression du calicot** *A. J. Cunliffe* (E. P. 6959, 17 mars 97-3 fév. 98).

Les fig. 178 et 179 donnent les sections transversales et longitudinales de l'appareil. Le doublier est représenté en ligne pointillée, il passe sur un grand cylindre *a* disposé dans la cuve A. Les dimensions de ce cylindre, environ trois fois celles des cylindres ordinaires, permettent de disposer *tous* les rouleaux à brosse *b* sur sa partie inférieure. L'eau nécessaire au lavage arrive par les tuyaux *c*.

Les fig. 180 et 181 indiquent le détail des supports des rouleaux-brosses. Au moyen des vis *f* on règle la

Fig. 178. Fig. 180

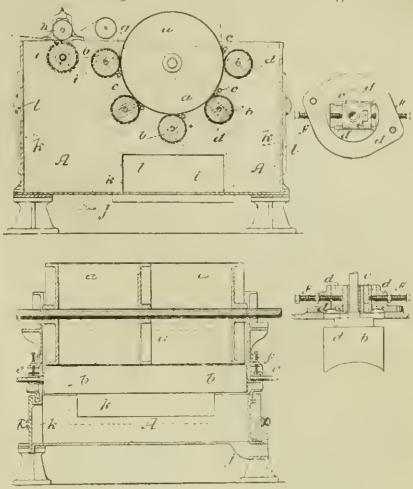


Fig. 179. Fig. 181.

distance des brosses au cylindre *a* pour obtenir un léger frottement. A leur sortie, les doubliers guidés par *g*, *h*, sont envoyés sur des cylindres sécheurs.

Procédé pour imiter les tissus damassés *Gebhardt* (E. P. 9560, 14 avril 97-9 avril 98).

On teint un tissu bon marché (jute, lin, coton ou même papier) en fond clair, puis on imprime un

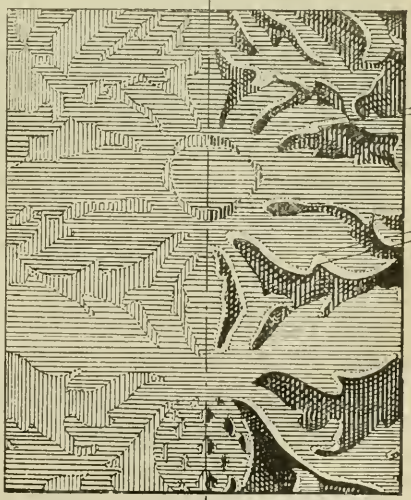


Fig. 182. Fig. 183.

dessin sur une couleur brillante et intense, ce qui donne un ensemble représenté par la figure 182.

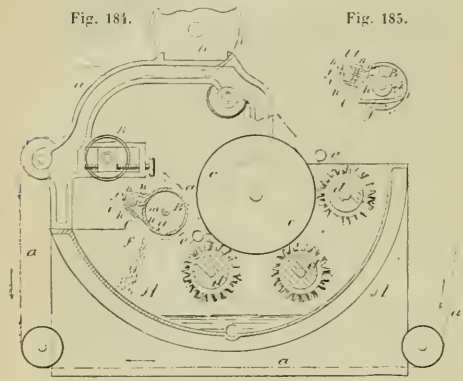
Après séchage, on déplace légèrement ou le tissu ou le bloc à imprimer et l'on imprime de nouveau le même dessin avec une couleur plus foncée que la première fois. On a finalement un effet damassé comme le montre la figure 183. Les produits ainsi obtenus sont plus spécialement destinés à servir de tentures.

Méthode pour faciliter le déplacement d'eau de tissus lavés tels que les doubliers d'impression (*A. B. Wimpenny*) (E. P. 9491, 14 avril 97-26 mars 98).

L'auteur substitue aux rouleaux exprimeurs généralement en usage un seul cylindre à surface polie et tournant avec une grande vitesse, sans indiquer d'ailleurs quels avantages résultent de cette nouvelle disposition.

Dans l'appareil dessiné fig. 184, le doublier *a* qui

Fig. 184. Fig. 185.



vient de la machine à imprimer passe devant un rouleau *b* qui déplace la majeure partie de la couleur (Voy. E. P. 23642[96]), puis sur le cylindre c dans la cuve de lavage A où le lavage s'effectue par les brosses cylindriques *dd* et les arrivées d'eau *e*. Entin à la sortie se trouve le cylindre B. Le rouleau B' sert à régler la pression du doublier sur B. Une lame *f* fixée contre B comme l'indique la figure 185 déplace l'eau que le cylindre enlève au doublier.

Perfectionn. aux machines à imprimer les filés (*Crossley et Sons Ld et U. Bairstow*) (E. P. 12632, 1897).

Perfectionn. aux appareils à teindre les filés pour tapis (*C. L. Horack, Brooklyn U. S.*) (E. P. 25433, 15 avril 97-22 janv. 98).

Légères modifications des appareils décrits dans E. P. 6866 (*R. G. M. C.*, **1**, 228), qui eux-mêmes ne sont qu'un perfectionn. des machines de la E. P. 16914[93] (W. Shaw).

Perfectionn. aux appareils à imprimer les filés (*The Alexander Smith et Sons Carpet Co*) (E. P. 19206 et 19207, 19 août 97-9 avril 98 et E. P. 26667, 15 nov. 97-9 avril 98).

Perfectionn. à l'impression des tissus sur les deux faces (*H. Giesler*) (E. P. 2198, 27 janv. 98-7 mai 98).

Pour imprimer un tissu des deux côtés, on emploie généralement des machines à deux cylindres; mais il arrive que l'humidité communiquée par la première impression facilite l'absorption de la couleur sur la seconde face qui présente alors un aspect différent de la première. Pour obvier à cet inconvénient, on dispose entre les deux cylindres imprimeurs suffisamment espacés un appareil courant d'air chaud, etc.) qui enlève l'excès d'humidité.

L'auteur propose aussi de disposer sur les cylindres contre lesquels passe le tissu à imprimer, une bande de feutre sans fin. Il recommande aussi d'exposer le tissu à une *préparation d'étain et de chlore* (?), puis de vaporiser pour faciliter l'absorption du colorant.

Méthode perfectionnée pour sécher les tissus, filés, etc. (*Mc Phaile*) (E. P. 11448, 7 mai 97-23 avril 98).

Le séchage est effectué au moyen de vapeur d'eau surchauffée dans la chambre représentée en section par la fig. 186. La fig. 187 montre une machine destinée plus spécialement aux filés. Dans ces deux appareils, les ouvertures A_1 A_2 permettent l'entrée et la sortie de la matière. Les tuyaux B_8 B sont traversés de vapeur surchauffée, celle-ci arrive dans la

Fig. 187. Fig. 186.

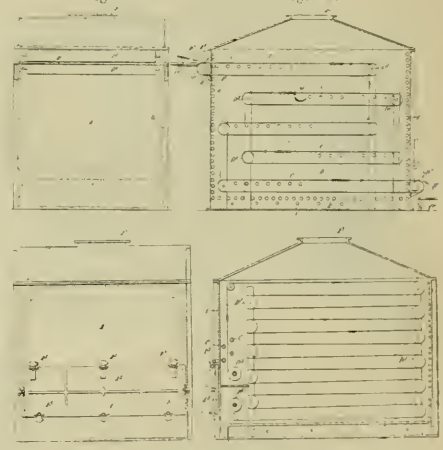


Fig. 189. Fig. 188.

chambre par CC. Les chambres représentées par les fig. 188 et 189 sont destinées au séchage des tissus.

Le séchage est très rapide et l'apparence de la marchandise est supérieure à celle des tissus ou filés séchés par contact avec des corps durs.

Procédé perfectionné pour imiter les tissus beiges et vigoureux (*L. Hirsch*) (E. P. 4302, 21 févr.-30 avril 98).

Le procédé consiste à tisser avec des filés non teints ou non imprimés, et à obtenir les mêmes effets par impression des tissus. Il faut imprimer des lignes irrégulières et brisées. On se sert pour cela de deux rouleaux; l'un est gravé suivant des génératrices du cylindre et représente la trame, l'autre qui représente la chaine est gravé dans la direction perpendiculaire, c'est-à-dire suivant des sections droites.

Perfectionn. au vaporisage des matières fibreuses teintes ou imprimées (*H. Giesler*)

et G. Dabert) (E. P. 16957, 17 juill. 97-20 mai 98).

On introduit ou fait passer d'une façon régulière la marchandise à vaporiser dans une chambre en briques où la vapeur d'eau arrive à la partie supérieure. L'appareil a pour but de donner un vaporisage très régulier et uniforme.

Fig. 190.

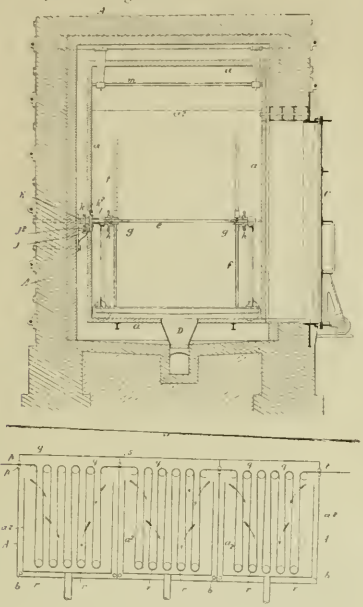


Fig. 192.

Les fig. 190 et 191 donnent les sections verticales à angles droits de la chambre A, la fig. 193 est une section horizontale. L'intérieur de la chambre est garni de plusieurs cloisons en bois aa_2; la vapeur passe par *b* et arrive dans la chambre intérieure à la partie supérieure de a_2. L'excès de vapeur et l'eau condensée s'échappent par D. La porte C per-

Fig. 191.

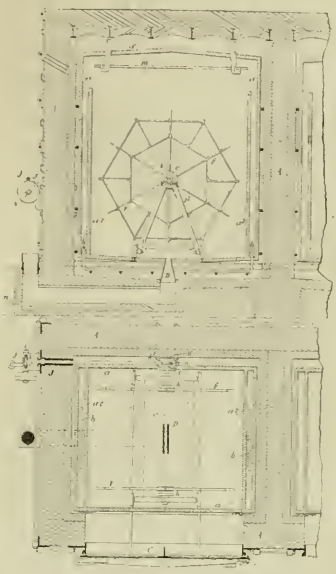


Fig. 193.

met d'entrer dans la chambre. La marchandise est placée sur un support qui se compose d'un arbre *e* portant deux cadres ou disques *f f* munis de crochets.

Quand on a plusieurs chambres à la suite l'une de l'autre, on peut les disposer comme dans la fig. 192 où le tissu circule de haut en bas guidé par une série de rouleaux *q*, *r*.

Perfectionn. aux machines à laver les don-

Fig. 196. Fig. 197. Fig. 198.

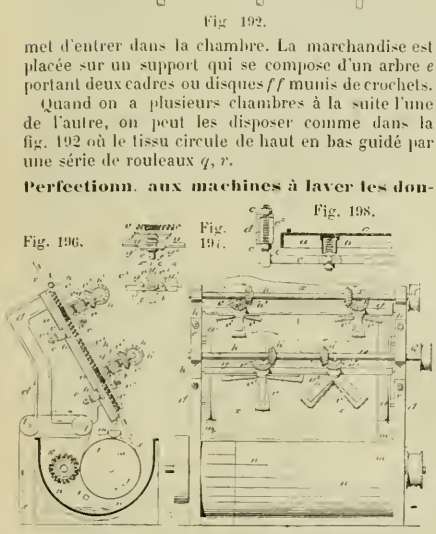


Fig. 194. Fig. 195.

bliers (*Chatburn et Ashcroft*) (E. P. 30438, 23 déc. 97-7 mai 98).

Ces perfectionnements consistent dans l'emploi de *brosses planes* portées à l'extrémité de bras montés sur des arbres mobiles. La machine, dont les fig. 194 et 195 sont la section et la vue, se compose d'une table inclinée *a*, en fonte, sur laquelle passe le doublier. Les vis c^1c^2 permettent de régler la position de cette table *a* comme l'indique la figure 198.

Au-dessus de la table se trouvent les brosses *e* qui reçoivent leur mouvement par l'intermédiaire d'engrenages coniques. Dans l'appareil représenté, il y a quatre brosses dont deux plus petites agissent surtout sur les bords de la couverture; l'eau nécessaire au lavage arrive par *i* (fig. 194).

A la suite des brosses planes, le doublier *x* passe sur un cylindre *j* sur lequel il reçoit une nouvelle douche d'eau par *i'*, puis il est envoyé sur les cylindres sécheurs.

Les eaux de lavage, recueillies dans une rigole *m*, s'écoulent par m^1 dans la cuve *n*.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

MINÉRAUX. — **Appareil servant à la fabrication de l'ac. nitrique** (*Boot*) (B. F. 272306, 18 nov. 97-2 mars 98).

L'appareil comprend 2 cuves en pierre de Volvic, partagées en 7 compartiments reliés entre eux par

des tuyaux en grès et en verre. Les gaz venant de la cuve à décomposer sont amenés par un tube dans une cuve, puis dans l'autre en traversant des tuyaux; ils suivent la marche de 1 à 14; à leur sortie, ils passent dans une bonbonne témoin et sont évacués par un tuyau dans la cheminée de l'usine.

L'ac. condensé suit la marche de 1 à 7 et de 14 à 8 et se réunit dans le compartiment 7 où il est traversé par un courant d'air sous pression amené par un tuyau qui enlève les produits nitreux. De là il se rend dans un lieu de refroidissement d'où on le met en tourie.

Dans les cuves, d'une seule pièce, sont creusées 7 compartiments, les cuves étant fermées par une dalle percée de 7 ouvertures dans lesquelles sont lutés les tuyaux en grès qui ont 4 m. de haut. L'ac. est maintenu à une certaine hauteur dans l'appareil, à l'aide d'un col de cygne d'évacuation et il passe d'un compartiment à l'autre, à l'aide des orifices inférieurs; des pentes permettent la vidange complète de l'appareil.

ORGANIQUES. — **Transformation des dérivés de la β-naphtoquinone en dérivés de l'α-naphtoquinone** *Actien. Gesel.* (B. F. 272241, 16 nov. 96-1er mars 98).

Le procédé Böniger (*Ber.*, **27**, 26), action des amines ou diamines primaires sur la β-naphtoquinone et décomposition par les ac. minéraux dilués et bouillants, est long; il est simplifié par l'emploi de SO^4H^2 concentré. Pour produire la β-oxy-α-naphtoquinone, avec la β-naphtoquinone **4** sulfo, on introduit 28 k. du sel de soude, à 5-10° C., dans 120 k. SO^4H^2 à 66° B., et on porte à 25° C.; on y reste 8-10 h. en agitant. On verse sur la glace, on filtre et sèche la β-oxy-α-naphtoquinone formée. Pour la sulfoner, en **3** probablement, on en met 50 k. à 15-20° C. dans 250 k. SO^4H^2 à 25 % SO^3; après 2 h., le mélange doit être soluble dans l'eau; on verse dans l'eau glacée salée; le sel de soude se dépose, après cristallisation dans l'eau, il est en cristaux brillants un peu jaunâtres. La solution aqueuse rendue alcaline dépose le sel disodique.

On peut opérer simultanément les deux réactions en n'isolant pas la β-oxy-α-naphtoquinone. On peut aussi partir du **1. 2. 4.** aminonaphtolsulfonique (10 k. que l'on traite, à 15-20° C., par 80 k. de SO^4H^2 et NO^3H à volumes égaux. On reste 4 h. au-dessous de 60° C. et isole la nitro-oxy-α-naphtoquinone.

Fabrication de *m*.-oxy-benzaldéhyde-*o*.-sulfonique (*Cie Par.*) (B. F. 272726, 1er déc. 97-16 mars 98).

20 k. 1 de *m*.-aminobenzaldéhyde-*o*.-sulfonée, dans 100 k. d'eau et 40 k. SO^4H^2 à 66° B. sont refroidis à 0° C.; on ajoute lentement 6 k. 9 NO^2Na en solution, et, après 12 h., on chauffe à l'ébullition jusqu'à cessation de dégagement de N. On neutralise par la chaux et filtre. La solution sert telle quelle ou est évaporée à siccité et extraite par l'alcool à 30 %.

Production de la phloroglucine (*Man. Lyon.*) (B. F. 273830, 1er janv.-22 avril 98).

On dissout 10 k. HCl **1. 3. 5** triaminobenzène ou triaminobenzoïque dans 150 l. d'eau, et on fait bouillir cette solution pendant 8 h. à l'abri de l'air au réfrigérant ascendant. On concentre ensuite à 30 l., et on laisse refroidir; la phloroglucine se sépare; les rendements seraient pour ainsi dire quantitatifs.

Prépar. d'*o*. et de *p*.-nitrobenzaldéhyde (*Cie Par.*) (B. F. 273423, 22 déc. 97-7 avril 98).

Pour séparer les aldehydes qui se forment dans l'oxydation de la benzylaniline (Voy. B. F. 258051) ou de ses dérivés sulfoniques, on traite le produit de l'opération par un sel d'une amine aromatique, il se régénère de l'aniline sulfonique avec formation d'un dérivé benzylidénique qui, traité par un ac. minéral dilué, se scinde en amine et nitrobenzaldéhyde.

$$\underset{\text{Nitrobenzylaniline-sulfo.}}{O^2N.C^6H^4.CH^2.NH.C^6H^4.SO^3H} + O$$

$$= H^2O + \underset{\text{Nitrobenzylidène-aniline-sulfo.}}{O^2N.C^6H^4.CH = N - C^6H^4.SO^3H}$$

$$O^2N.C^6H^4.CH = N - C^6H^4.SO^3H + O^2H^2$$

$$= \underset{\text{Nitrobenzylidène-aniline.}}{O^2N.C^6H^4.CH = N - C^6H^5} + \underset{\text{Nitrobenzaldéhyde.}}{H^2N.C^6H^4.SO^3H}$$

$$O^2N.C^6H^4.CH = N.C^6H^5 + H^2O = O^2N.C^6H^4.CHO + H^2N.C^6H^5$$

Ex. : Une solution de 16½ kil. d'*o*. et de *p*-nitrobenzylidène-aniline-sulfo de Na obtenu d'après le B. F. 258051 est additionnée d'une solution de 72 k. de HCl *p*.-toluidine ou autre amine. La sulfoaniline reste en solution et la nitrobenzylidène-toluidine qui se sépare est délayée, à froid, avec la quantité calculée d'un ac. minéral.

La nitrobenzaldéhyde est recueillie par filtration; dans l'eau mère se trouve la *p*.-toluidine qui sert de nouveau.

PARFUMS. — **Séparation du géraniol et du citronellol contenus dans les essences de géranium, rose, etc.** *Flateau et Labbé* (B. F. 272840, 6 déc. 97-21 mars 98). Voir *Bul. Soc. chim.*, 1898, p. 633.

L'essence saponifiée, 1 h. 1/2 à 2 h., avec 2 vol. de KOH alcoolique à 5 %, est lavée à l'eau, reprise par l'éther et rectifiée dans l'acide. La portion qui passe à 120-140° C. p. = 15 mm est chauffée directement à 130-150° C. avec l'anhydride phtalique. Les éthers formés, après un traitement par CO^3Na^2 concentré, lavage à l'éther, décomposition par HCl, extraction à l'éther, fractionnement dans le vide, sont traités par la ligroïne p. é. 50-60° C. L'éther du citronellol s'y dissout, celui du géraniol y est insoluble.

Sépar. du géraniol et du citronellol contenus dans les essences de rose, de géranium, de palmarosa, de citronelle et autres essences analogues *Flateau et Labbé* (add. du 20 déc. 97-6 avril 98 au B. F. 272840, ci-dessus).

Perfectionn. dans la fabrication du musc artificiel *Thaus et Maikowski* (B. F. 272852, 6 déc. 97-21 mars 98).

Le remplacement d'un groupe nitro dans le trinitrobutyltoluène ou xylène par le groupe azimine $\begin{matrix} N \\ N \\ N \end{matrix}$ ne change pas sensiblement l'odeur du produit. Pour introduire ce groupe, on diazote la dinitrobutylxylidine, forme le perbromure du diazo que l'on traite par NH^3 en excès.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Fabrication des sels diazoïques stables** *Ruch et Gessmann* (B. F. 273135, 14 déc. 97-28 mars 98).

Ce procédé réunit le mélange des sels diazoïques et d'une matière inerte pour éviter leur explosion,

avec leur combinaison avec les chlorures de Sn, Zn, etc., qui les rend stables. Ex. : le diazo de 14 k. 3 de β-naphtylamine est mélangé, en solution assez concentrée, avec 10 k. 1 de terre d'infusoire, talc, kaolin, etc., puis on précipite à fond par assez de $ZnCl^2$ à 50° B, filtre, presse et sèche à 40° C.

*Ces produits ont été mis en vente par la Soc. franç. de coul. d'aniline sous le nom d'***azogènes.**

Fabrication de nouveaux colorants polyazoïques *Geigy* (Add. du 5 janv.-25 avril 1898 au B. F. 270151).

Addition d'une longue liste de corps à ceux cités dans le brevet principal *R. G. M. C.*, 1898, p. 198).

Ex. I : On diazote 24 k. dianisidine avec 600 k. d'eau, 60 k. HCl à 21° B. et 14 k. nitrite, et combine avec 24 k. de γ-aminonaphtolsulfo dans 200 l. d'eau et 40 k. CO^3Na^2 ; on acidule à nouveau avec HCl, diazote avec 7 k. nitrite, et verse une solution de 50 k. acétate de soude et 27 k. du colorant : sulfanilique azo-*m*.-phénylène diamine.

Ex. II : 36 k. du colorant *p*.-phénylène diamine azo-ac. γ dans 600 l. d'eau sont diazotés à 0° C. avec 50 k. HCl à 21° B. et 14 k. NO^2Na ; on ajoute 50 k. acétate de Na en solution et 20 k. *m*.-phénylènediamine-sulfo de Na aussi en solution. Le composé intermédiaire est un précipité noir que l'on combine à un phénol ou une amine de l'ex. III du brevet principal ou aux alcoyl-*m*.-diamine ou *m*.-aminophénol.

Ex. III : L'un des composés intermédiaires de I ou II est combiné avec une solution de 11 k. *m*.-phénylène diamine alcalinisés par 40 k. CO^3Na^2. On chauffe à 80° C.

Les colorants obtenus teignent le coton, la laine et la soie en nuances variant du brun au noir foncé.

Production de matières colorantes azoïques dérivées de l'ac. 2. 3 diazonaphtol 6 sulfonique *Man. Lyon.* (B. F. 272620, 29 nov. 97-14 mars 98).

Certaines couleurs dérivées du **2. 3.** aminonaphtol **6** sulfonique, qui n'ont pas d'intérêt à cause de leur fugacité, acquièrent une valeur technique traitées sur la fibre par un chromate. Le brevet indique la préparation de quelques couleurs et donne, dans le tableau suivant, les transformations qu'elles subissent par les chromates.

Le B. F. 272621 *Man. Lyon.* (29 nov. 97-14 mars 98) revient sur l'action des chromates sur les colorants ci-dessus, qui change les couleurs et les rend solides à la lumière.

Production de dinitro et de diaminophénylnaphtylamine sulfo et phényl-aminonaphtol sulfo *Man. Lyon.* (B. F. 273734, 3 janv.-21 avril 98).

En faisant agir le **1** chloro **2. 4** dinitrobenzène sur des aminosulfonaphtalènes, il se forme des composés qui ne réagissent plus avec les diazoïques ; il faut les réduire. Les nouvelles amines formées se combinent alors aux diazo et en outre, quand on les oxyde seuls, ils donnent des nuances intenses solides à la lumière (les dinitro teignent la laine du jaune à l'orangé).

Ex. I. 50 k. dinitrobenzène dans 200 l. d'alcool sont versés dans une solution de 60 k. naphtionate de Na dans 200 l. d'eau, on ajoute 34 k. acétate de Na et fait bouillir 12 h. On distille l'alcool, neutralise et filtre chaud. Le sel du dinitrosulfo cristallise par refroidissement. 100 k. de ce sel sont réduits à l'ébullition par 100 k. tournure de fer et 10 k. ac. acétique. Après réaction, on sature par CO^3Na^2, filtre et acidule ; le diaminosulfo se sépare en paillettes incolores. En présence de chromate, cet acide teint la laine en brun intense solide.

Ex. II. On part de l'ac. γ.-aminonaphtolsulfo.

COMBINAISON AVEC	DONNE SUR LAINE en teinte directe un	DONNE SUR LAINE en teinte chromatée un	COMBINAISON AVEC	DONNE SUR LAINE en teinte directe un	DONNE SUR LAINE en teinte chromatée un
m.-phénylène diamine... ...	Brun jaunâtre.	Brun foncé.	Ac. 2:8 aminonaphtol-3:6-disulfo	Rouge.	Noir.
m.-tolnylène diamine	Id.	Id.	Ac. 1:8 aminonaphtol-4-sulfo	Violet.	Noir bleu.
m.-oxydiphénylamine	Brun rougeâtre.	Id.	Ac. 1:8 aminonaphtol-3-sulfo	Id.	Id.
α-naphtylamine	Rouge.	Id.	Ac. 1:8 aminonaphtol 3-6-disulfo	Id.	Id.
β-naphtol	Rouge brunâtre.	Noir violet.	Ac. 1:8 amiuonaphtol-4:6-s ulfo	Violet bleuâtre.	Noir verdâtre.
Ac. 1:7 naphtylaminesulfo.	Rouge.	Violet.	Ac. 1:8 aminonaphtol-3:5-disulfo	Id.	Noir bleu.
Ac. naphtionique	Id.	Noir.	Ac. 1:8 aminonaphtol-2:4-disulfo	Id.	Id.
Ac. β-naphtylaminesulfo	Orangé.	Id.	Ac. 1:8 naphtylénediamine-3:6-disulfo	Rouge bleuâtre.	Noir.
2:7 dioxynaphtalène	Rouge brunâtre.	Brun foncé.	Ac. 1:8 naphtylénediamine-4-sulfo	Bordeaux.	Id
1:5 dioxynaphtalène	Brun.	Id.	Ac. 2:7 naphtylénediamine-sulfo	Rouge.	Id.
1:8 dioxynaphtalène	Violet.	Noir bleu.	Ac. 1:5 diamino-3-naphtol-7-sulfo	Id.	Id.
1:7 aminonaphtol	Brun rougeâtre.	Noir.			
1:8 aminonaphtol	Violet.	Id.			
1:5 aminonaphtol	Brun.	Id.			
Ac. 2:8 dioxynaphtalène-sulfo	Brun rougeâtre.	Id.			
Ac. 1:6 aminonaphtol-3-sulfo	Brun violet.	Id.			
Ac. 1:5 aminonaphtol-7-sulfo	Brun rougeâtre.	Id.			

HYDRAZONES. — **Production de couleurs avec les dérivés de la β-oxy-α-naphtoquinone et d'hydrazines** *Ind. chim.* (B. F. 273967, 11 janv.-28 avril 1898).

On dissout 27 k. 6 β-oxy-α-naphtoquinone sulfo de Na dans 840 l. d'eau à 60° C. On ajoute une solu-

(1) *Rev. gén. des mat. col.*, 1897 p. 91.

tion de 17 k. 8 de phényl-hydrazine-sulfo dans 560 l. d'eau et 14 k. d'acétate de Na. On chauffe 6 h., à 40-45° C., puis à 80° C., et précipite par le sel. Teint la laine en jaune orangé. Avec la phénylhydrazine ou celle du *m.*-aminobenzoïque, les couleurs sont moins solubles.

Ex. II : On chauffe à 45° C. 21 k. 9 nitro-oxy-α-naphtoquinone et 17 k. 8 phényl-hydrazine-sulfo dans 1500 l. d'eau. Après solution on ajoute 42 k. acétate de Na et chauffe à 80° C. Teint la laine en jaune verdâtre pur.

STILBÈNE. — **Prépar. du *p.*-dinitrodibenzyldisulfo et des matières colorantes dérivées** *Geigy* Add. du 14 déc. 97-31 mars 98 au B. F. 269166, du 9 août 97).

Ajouté au brevet principal : les aminophénol-éthers *o.* et *p*-anisidine, etc.), les amino-aldéhydes, cétones et dérivés (*p.*-aminobenzaldéhyde, amino-acétophénone, etc.), les acétanilides, phénacétine, phénylène oxamique, etc., qui, par les alcalis, régénèrent les bases.

Prépar. de mat. color. du groupe stilbène *Clayton* (B. F. 273018, 10 déc. 97-25 mars 98).

Les corps ci-dessus renfermant $-CH^2-CH^2-$ et $-CH=CH-$ donnent, en présence d'alcalis, avec les amines primaires et leurs ac. sulfoniques, des couleurs teignant directement le coton, celles dérivant de diamines étant diazotables.

Dimitrostilbènedisulfonate de Na.	Eau.	NaOH 30 %		Aspect de la couleur. — Propriétés.
42 k.	1000 lit.	50 lit.	10 k. aniline.	Poudre rouge, soluble en carmin dans SO^4H^2, teint le coton en jaune orangé.
42 k.	1000 —	50 —	13 k. *m.*-toluylène-diamine.	Poudre sombre, soluble en pourpre dans SO^4H^2, teint le coton en orangé diazotable. Avec β-naphtol rouge ; *m.*-toluylènediamine brun.
100 k.	1000 —	80 —	70 k. dehydrothiotoluidine-sulfo de Na.	Poudre jaune, soluble en rouge carmin dans SO^4H^2, teint le coton en jaune brillant.
100 k.	500 —	100 —	37 k. benzidine.	Poudre rouge, teint le coton en orangé diazotable.

pas identiques au dinitrostilbène de Fischer et Hepp. *Ber.*, **26**, 22, 34). Par réduction (HCl et Zn) on a le dérivé diaminé.

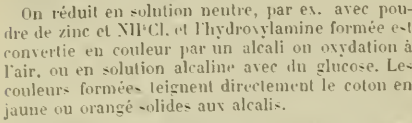
Ex. III : *P.-nitro-benzaldehyde-o.-sulfonique.* A 20 k. du corps ci-dessus, dissous dans 250 lit. d'eau à 10° C., on ajoute, en agitant fortement, 8 k. 25 de permanganate de Na dans 150 lit. d'eau, on filtre, neutralise par HCl, évapore jusqu'à cristallisation.

Prépar. de mat. col. dérivées du dinitrostilbène disulfoné *Clayton* (B. F. 273037, 11 déc. 97-25 mars 98).

On réduit en solution neutre, par ex. avec poudre de zinc et NH^4Cl, et l'hydroxylamine formée est convertie en couleur par un alcali ou oxydation à l'air, ou en solution alcaline avec du glucose. Les couleurs formées teignent directement le coton en jaune ou orangé solides aux alcalis.

THIONINES. — **Production de nouvelles mat. colorantes** *Act. Gesel.* (B. F. 272308, 18 nov. 97-2 mars 98).

L'iminothiodiphénylimine de Bernthsen (*Ann.*, **230**, 103) réagit à la température ordinaire avec les amines primaires, secondaires ou tertiaires pour donner des thionines alcoylées ou alphylées.



Prépar. de produits d'oxydation du *p.*-nitrotoluène sulfonique *Clayton* (B. F. 272384, 20 nov. 97-5 mars 98).

Le *p.*-nitrotoluène sulfo, selon la quantité d'oxygène mis en réaction, se transforme soit en :

1° $CH^3.C^6H^3.SO^3H.NO^2$ / $CH^2.C^6H^3.SO^3H.NO^2$ ..... } Dinitrodiphényléthane-disulfo.

2° $CH.C^6H^3.SO^3H.NO^2$ / $CH.C^6H^3.SO^3H.NO^2$ ..... } Dinitrodiphényléthylène disulfo.

3° $(CHO.C^6H^3.SO^3HNO^2)^2$ ..... } Nitrobenzaldéhyde-*o.*-sulfo.

Ex. I : *Dinitrodiphényléthanedisulfo.* A 100 k. *p.*-nitrotoluène sulfonate de Na dans 1000 k. d'eau chaude, on ajoute 500 lit. NaOH à 30 % et laisse couler lentement, à 40-45° C., 220 lit. d'hypochlorite de Na à 7 % Cl.

On étend ensuite avec 2000 lit. d'eau froide et filtre le sel de sodium que l'on purifie par dissolution dans HCl étendu et ajoutant, à la solution chaude, un grand excès de HCl concentré. Par refroidissement, on a de grandes feuilles micacées incolores identiques au produit décrit par Bender (*B.*, **28**, 423) sous le nom de dinitrodibenzyldisulfo.

Ex. II : *Dinitrodiphényléthylenedisulfo.* On dissout, dans 2000 lit. d'eau chaude, et ajoute, à 40-50° C., 200 lit. NaOH à 30 % et 500 lit. hypochlorite à 7 % Cl. On isole et purifie comme ci-dessus ; on a ainsi des aiguilles plates presque incolores, par conséquent

Ex. I. : 1 k. sel double de Zn d'iminothiodiphénylimine est introduit dans 10 k. d'aniline en agitant ; quand la masse ne s'épaissit plus, après quelques heures, on presse, lave à HCl dilué et sèche.

Ex. II : On met en suspension dans l'alcool 1 k. leucoiminothiodiphénylimine et ajoute 2 k. d'aniline en agitant avec un courant d'air.

Les couleurs obtenues avec : ammoniaque, méthyl, éthyl, diméthyl, diéthyl, triméthylamine, benzylamine varient du bleu violet au bleu ; avec les amines aromatiques, elles vont du bleu pur au bleu vert.

Préparation de nouveaux colorants substantifs soufrés *Vidal* (B. F. 272600, 27 nov. 97-11 mars 98).

On chauffe, en agitant, 5 h. à 220-280° C., 21 k. 500 de azo ou disazo résorcine ou **2.7** dioxynaphtalène avec 30 k. Na^2S et 8 k. S. On ajoute de l'eau de temps à autre, jusqu'à la réduction de l'azoïque, puis on chauffe jusqu'à dessiccation. Le produit, masse noire cassante soluble dans l'eau, teint directement le coton en nuance foncée. Avec le disazo, on double le sulfure et le soufre.

TRIALPHYLMÉTHANE. — **Prépar. de mat. col. vertes et vert bleu solides aux alcalis de la série du triphénylméthane** *Poirrier* (add. du 11 déc. 97-31 mars 98 au B. F. 268172).

Les rendements de la condensation de la *m.*-aminotoluyaldéhyde-*o.*-sulfonée avec les amines secon-

daires ou tertiaires sont augmentés en éliminant l'excès de sulfite par $CaCl^2$ et opérant entre 52° et 102° C. Enfin on transforme le NH^2 de l'aldéhyde *o.*-sulfonée en OH,Cl ou SO^3H par les procédés classiques (diazotation, HCl et Cu, SO^2 et Cu).

Fabrication de matières colorantes solides à l'alcali de la série du triphénylméthane *Cie Par.* add. du 17 nov. 97-2 mars 98 au B. F. 268558 du 8 juill. 98.

Emploi d'hydrols renfermant des groupes benzyl- et des groupes acoyl.

Autre add. du 17 nov. 97-2 mars 98. — On mélange 10 p. tétraméthyl.-*p.*-diamino benzhydrol avec 21 p. de **1. 3. 6** métoxynaphtalène disulfonate de Na sec et introduit, en refroidissant, dans 100 p. SO^3H^2 à 66° B. Quand une tâte se dissout dans NH^3, on verse sur 400 p. de glace, précipite par de la chaux, presse et évapore. On oxyde 10 p. de sel dans 300 p. d'eau par les quantités calculées de SO^3H^2 et PbO^2 à 10 %. Le colorant, d'un rouge cuivré, teint la laine en vert.

COLORANTS NATURELS. — **Nouveau procédé d'oxydation de décoctions et extraits de bois de campêche et produits nouveaux qui en résultent** (*Bucher* B. F. 273792, 5 janv.-22 avril 98). Voy. E. P. 7598, *R. G. M. C.*, II, p.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MORDANÇAGE. — **Procédé de mordançage des fibres animales** (*Amend* B. F. 273487, 24 déc. 97-13 avril 98 et B. F. 273488, 24 déc.-13 avril 98). Voy. l'art. de M. Buntrock, *Rev. gén. mat. col.*, 1898, p. 181.

TEINTURE ET IMPRESSION. — **Production de nuances résistantes brunes et brun noir sur la fibre en combinant le naphtol aux diazoïques des diaminocarbazols** (*Cie. par.* B. F. 273523, 27 déc. 97-13 avril 98). Voy. D. P. 98432, *R. G. M. C.*, **2**, p. 320.

Production de nuances solides sur coton (*Bayer* B. F. 273609, 29 déc. 97-16 avril 98).

Pour rendre solides au lavage les couleurs substantives, on mercerise le coton après teinture, pour éviter le rétrécissement, on fait usage de glycérine ou de colle dont on imprègne le coton avant de le merceriser.

Procédé d'impression et de teinture à l'indigo (*Elbers* B. F. 274053, 14 janv.-30 avril 1898 et addition du 18 mars 1898). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, p. 270, l'article : *Gris à l'indigo*.

Procédé de teinture à l'aide des sels du groupe du cérium (*Kosmann* B. F. 273322, 20 déc. 97-4 avril 98). Voy. D. P. 97525 *R. G. M. C.* **2**, p. 319.

Production de nuances noires sur coton (*Bayer* B. F. 272226, 16 nov. 97-1er mars 98).

Le coton est imprégné d'une solution alcaline de β_1-β_2-dioxynaphtalène-β_3-sulfo, puis séché et passé en HCl diazobenzidine additionné d'acétate de soude. Il se forme un noir foncé solide. Pour l'impression, on mélange le diazo à la gomme adragante et imprime sur tissu préparé en β_1-β_2-dioxynaphtalène-β_3-sulfo, soude et sulforicinate.

Système de teinture des matières textiles à un état quelconque de préparation (*Sc. anonyme de Robaix* B. F. 272925, 7 déc. 97-22 mars 98).

L'appareil se compose d'un grand réservoir recouvrant la matière à teindre, floches, peigné, canettes, etc., qui repose sur un fond percé. Au-dessus, se trouve une couronne percée communiquant avec le réservoir à teinture. Une boite munie d'un tiroir distribue automatiquement l'air comprimé, tantôt dans dans un réservoir tantôt dans l'autre. Un serpentin sert à chauffer le bain de teinture. La circulation du bain est assurée à l'aide d'un flotteur qui agit électriquement sur un mécanisme qui met en mouvement le tiroir avec arrêt à chaque passage pour que le liquide ait le temps de bien imprégner la matière à teindre. La teinture commence à froid, puis se continue à chaud.

Procédé de teinture (*Lamy et Cie*) (B. F. 273064, 11 déc. 97-25 mars 98).

Revendication. — Un procédé de teinture par pièces, spécialement des tissus soie ou mi-soie, caractérisé par ce fait qu'en alimentant la liqueur à travers laquelle on fait passer les pièces d'un bain de teinture spécialement préparé pour produire la nuance voulue et placé dans un réservoir spécial et qu'en faisant l'écouler d'une manière réglée conformément à l'attraction de la couleur en question par les tissus, on conserve à cette liqueur, pendant le procédé de teinture, une composition suffisamment régulière pour la teinture uniforme nécessaire, la composition nécessaire du bain pouvant d'ailleurs être conservée même sans écoulement, uniquement par l'alimentation, lorsque la matière colorante contenue dans le bain de teinture n'agit que très lentement sur la soie ou lorsque dans les tissus mi-soie, il s'agit du prémordançage ou de la pose de fond du coton et non pas de la teinture de soie.

Perfectionn. apporté à la teinture et au blanchiment de la soie (*Spindler* B. F. 273111, 15 déc. 97-28 mars 98).

Revendication. — Un nouveau procédé pour perfectionner toute sorte de soie ordinaire et sauvage, ainsi que de la bourre de soie et des fibres faites de bourre de soie n'importe dans quelle phase de l'ouvraison, procédé consistant à blanchir la matière dans des bains aqueux, acides neutres ou alcalins, tels qu'ils sont actuellement en usage, mais qui contiennent comme partie constituante essentielle un alcool ou un autre corps chimique approprié tel que aldéhyde, acétone ou autre corps semblable, dans lequel la séricine comme partie constituante de la fibre de soie naturelle est insoluble, ou dans lequel la fibrome comme seul élément de la fibre dégommée reste intacte.

MERCERISAGE. — **Procédé pour merceriser la fibre végétale** (*Bayer* B. F. 272429, 22 nov. 97-7 mars 98).

Il consiste à empêcher le rétrécissement par l'addition de glycérine à la soude caustique.

Ce moyen d'empêcher le retrecissement du coton, dans le mercerisage, est connu depuis longtemps : Horace Koechlin s'en est servi à Lörrach ; nous l'avons indiqué dans la Revue *du 15 octobre, p. 317, et cette propriété de la glycérine se trouve mentionnée dans le brevet 267929 (Revue, 1897, p. 405).*

Le coton ainsi traité n'est pas brillant.

Appareil pour merceriser les fils (*Wyser*) B. F. 272994, 9 déc. 97-28 mars 98.

Sur un dévidoir formé d'articulations mobiles autour d'un arbre qui peut tourner on met les écheveaux, puis on introduit le tout dans une cuve cylindrique avec NaOH. L'arbre du dévidoir tourne sur une crapaudine, il est guidé par un coussinet et entraîné par une poulie. Un écrou se vissant sur une partie filetée de l'arbre du dévidoir agit sur les articulations, et permet de tendre les écheveaux. L'alcali arrive par des tuyaux concentriques perforés.

APPRÊTS. — **Procédé pour rendre les étoffes de tous genres capables de résister aux acides** (*Esop*) B. F. 272991, 9 déc. 97-25 mars 98.

On les recouvre par aspersion, d'une solution de caoutchouc (Idéal) que l'on vulcanise ensuite.

Procédé perfectionné de décatissage (*Richard*) B. F. 272493, 24 nov. 97-8 mars 98.

Au lieu de faire passer la vapeur d'eau à travers le tissu, on mouille celui-ci au préalable, et on le fait passer sur une plaque sans trous chauffée intérieurement ; le retrait serait plus énergique.

Système de décatissage-rame par vaporisation brusque résultant du contact de l'étoffe humide avec une table sèche et chaude (*Richard*) B. F. 272727, 3 déc. 97-16 mars 98.

Adjonction à la plaque ci-dessus, de chaînes à picots comme celles des rames.

BIBLIOGRAPHIE

NOUVEAUTÉS DES DERNIÈRES ANNÉES DANS L'ART DE L'IMPRESSION, par M. le Dr **Édouard Lauber**, avec 70 échantillons imprimés et 6 croquis de machines. Constitue en même temps le dernier fascicule du *Manuel pratique de l'impression sur tissu* du Dr E. Lauber. Editeurs : L'auteur même à Leipzig-Lindenau et S. Schnurpfeil à Leipzig ; 1898. Prix : 21 francs. Publié en allemand.

Par suite des progrès rapides de l'art des toiles peintes qui est caractéristique pour notre époque et qui sont en majeure partie dus à l'apparition incessante de nouvelles matières colorantes, il est de plus en plus difficile de rester au courant de cette branche d'industrie et de suivre de près ses innovations. Les ouvrages qui se proposent de donner de temps en temps un compte rendu des derniers progrès réalisés ne peuvent donc être que les bienvenus et on en renverra d'autant plus leurs auteurs que ces derniers seront à même de puiser leurs communications dans la pratique et d'emprunter leurs recettes et leurs procédés à leur propre expérience.

Le *Manuel de l'impression* de M. Lauber compte parmi les meilleures publications de ce genre et il n'a que le défaut d'avoir mis trop de temps à se terminer ; mais néanmoins, ce que les fascicules, bien que trop éloignés les uns des autres, renferment est bon, sérieux et réellement pratique.

Le dernier fascicule que j'ai sous les yeux et qui vient de paraître, traite des progrès importants que l'impression des tissus a fait dans ces dernières années ; le texte s'en trouve illustré par un grand nombre d'échantillons imprimés bien réussis.

La brochure débute par indiquer les procédés de rongeage du rouge d'Andrinople, le procédé à la cuve décolorante et celui par les alcalis caustiques. Ensuite l'auteur passe en revue les différentes couleurs d'alizarine (bleu, vert, etc.), indique leur emploi et la manière de les ronger par la méthode au chlorate-prussiate. Il suit les couleurs azoïques insolubles produites sur la fibre même, leur application en impression et en teinture, le mode de leur enluminage par voie de réserve et d'enlevage direct. Ce dernier chapitre, plein d'actualité, est un des plus intéressants, le sujet est traité à fond. Viennent quelques couleurs substantives importantes, entre autres ce genre de couleurs sur fibre beaucoup appliquées à l'heure actuelle et qui reposent sur la teinture en couleur diamine et sur son diazotage et développement subséquents sur la fibre même. Le paragraphe suivant est consacré à quelques nouvelles couleurs basiques (indoïne, naphtindon, bleu diazine, etc.), et ensuite l'auteur traite d'une façon développée l'article noir d'aniline vapeur au prussiate avec les dernières innovations apportées dans le procédé de son enluminage au moyen des réserves.

Le dernier chapitre s'occupe de l'indigo naturel et synthétique (indigo pur de la B. A. S. F.), ainsi que de celui formé sur la fibre même au moyen du sel indigo de Kalle.

Tous ceux qui s'intéressent à l'application des matières colorantes par la voie de teinture *locale* que nous appelons impression ou qui manient eux-mêmes la palette du coloriste ne manqueront pas de faire une place dans leur bibliothèque au livre de M. Lauber. H. S.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 20. Tome II. 1er Août 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VIII.

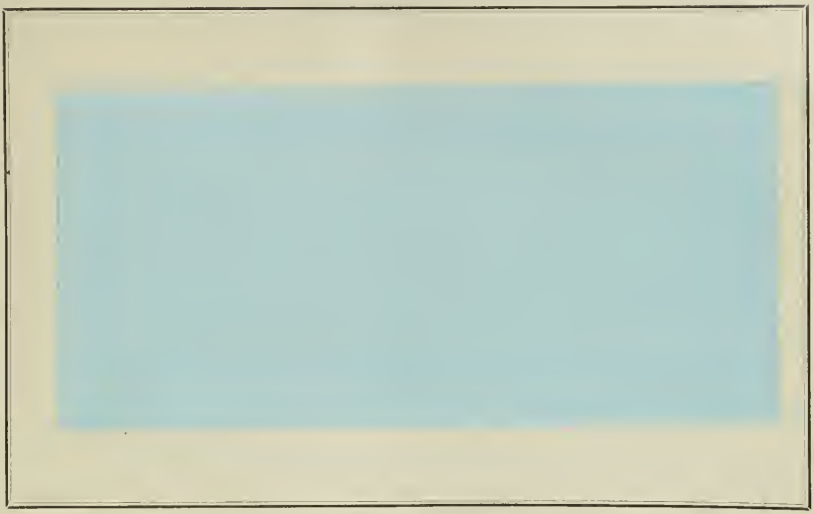
N° 53. — Irichromatine sur papier fond rose.

N° 55. — Irichromatine sur papier fond noir.

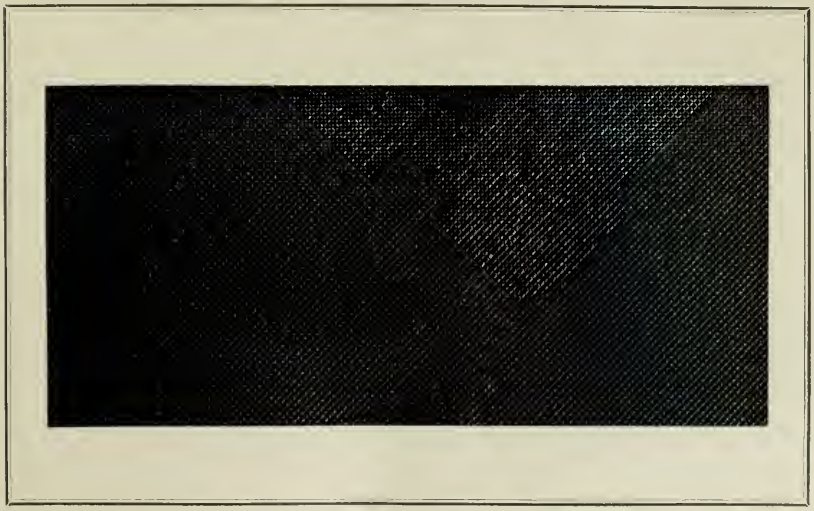
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 20. Tome II. 1er Août 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° IX.



N° 54. — **Irichromatine** sur papier fond bleu.



N° 56. — **Irichromatine** sur papier fond noir.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 21. — Tome II — 1er septembre 1898

MATIÈRES COLORANTES ET MICROBES

Par M. NICOLLE.

L'étude des matières colorantes intéresse le biologiste à deux points de vue essentiellement différents. D'une part, toute recherche microscopique exige forcément l'emploi des couleurs naturelles ou artificielles ; d'autre part, les animaux et les végétaux produisent des pigments variés dont la formation et les caractères constituent un des chapitres les plus curieux des sciences naturelles.

Au point de vue bactériologique, nous avons donc à envisager : l'emploi des matières colorantes dans l'examen microscopique des microbes et les fonctions chromogènes des microbes (c'est-à-dire les microbes en tant que producteurs de matières colorantes).

Mais, en dehors de ces deux chapitres, qui rentrent dans la biologie générale, il en est un troisième, bien spécial à la bactériologie, et qui intéresse en même temps l'industrie. Nous voulons parler du rôle des microorganismes dans la formation et les applications de divers produits (extrait de Cuba, orseille, cuve d'indigo, etc.). On trouvera déjà une indication sommaire de ces derniers faits dans la *Revue des matières colorantes* (1897, p. 387).

Notre travail se trouve donc naturellement divisé en trois parties :

Première partie : Emploi des matières colorantes dans l'examen microscopique des microbes.

Deuxième partie : Les microbes producteurs de matières colorantes.

Troisième partie : Rôle des microbes dans la formation et l'application des matières colorantes.

PREMIÈRE PARTIE

EMPLOI DES MATIÈRES COLORANTES DANS L'EXAMEN MICROSCOPIQUE DES MICROBES.

Afin de bien faire comprendre à nos lecteurs les services que rendent les matières colorantes en bactériologie, nous allons être obligé de résumer brièvement les caractères généraux des microbes et de dire quelques mots de leur étude microscopique simple, sans coloration. Nous tâcherons d'être le plus clair possible et de nous limiter au strict nécessaire.

Généralités sur les microbes. — Bactéries. — D'abord, quelle est la signification du mot microbe? Cette expression s'applique à tous les êtres inférieurs, animaux ou végétaux, qui ne peuvent être étudiés sans le secours du microscope.

Le protozoaire de l'impaludisme est un microbe, la levure de bière est un microbe, la bactéridie du charbon est un microbe. Or, le premier appartient au règne animal, les deux autres au règne végétal. La levure est un champignon, la bactéridie une bactérie.

Les *bactéries* constituent le groupe le plus important des microbes, au moins au point de vue médical. Voisines des algues et des champignons inférieurs, elles sont assez malaisées à définir. Nous dirons simplement que ce sont des organismes très petits, incolores, et jouissant de la propriété de se reproduire par division transversale (fig. n° 199).

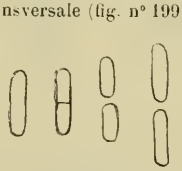


Fig. 199.

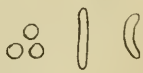


Fig. 200.

Un mot de leurs caractères morphologiques et de leur structure. Les bactéries sont rondes (microcoques), longues (bacilles), courbes (vibrions) (fig. n° 200).

Les bacilles courts sont dits bactériums, les bacilles très longs prennent le nom de filaments, les formes courbes complexes se nomment spirilles (fig. n° 201).

Une bactérie comprend comme parties essen-

tielles : la membrane d'enveloppe, plus ou moins nettement différenciée (*m*) ; le noyau, masse arrondie ou elliptique qui remplit la plus grande partie de l'espace limité par la membrane (*n*) ; le protoplasma logé entre la membrane et le noyau (*p*) (fig. n° 202).

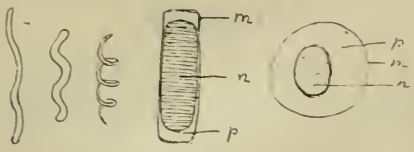


Fig. 201. Fig. 202. Fig. 203.

Dans toute cellule, animale ou végétale, on trouve constamment un noyau et un protoplasma; la membrane d'enveloppe peut faire défaut. Chaque bactérie répond donc à une cellule complète : mais il faut ajouter : à une cellule dont le noyau offre des dimensions énormes et le protoplasme une réduction exceptionnelle (Voir fig. n° 203 : cellule type, animale ou végétale).

Les détails qui précèdent n'ont pu être étudiés que sur certaines bactéries volumineuses : on les considère comme applicables à toutes les autres pour des raisons tirées principalement des réactions colorantes.

Certaines bactéries sont mobiles. Leur mobilité est due à la présence de cils, identiques aux flagella des épithéliums vibratiles (par exemple, des cellules qui revêtent la muqueuse nasale), des infusoires ciliés et des zoospores de certains végétaux inférieurs.

Chaque cellule microbienne mobile peut porter un ou plusieurs cils diversement insérés (le nombre et le mode d'insertion sont assez constants pour une variété donnée). La figure n° 204 montre divers types de cils.

Fig. 204. Fig. 205.

Quelques bactéries sont entourées d'une capsule, sorte d'atmosphère muqueuse adhérente au microorganisme et souvent caractéristique : par exemple, le pneumocoque ou agent de la pneumonie vulgaire, lequel représente un diplocoque, c'est-à-dire deux bactéries rondes généralement associées dans une capsule commune (fig. n° 205).

Enfin, il est des bactéries qui donnent naissance dans leur intérieur à des formes de résistance (endospores) destinées à protéger l'espèce contre les diverses influences destructives. La bactéridie charbonneuse est un exemple de bactérie sporulée (fig. n° 206).

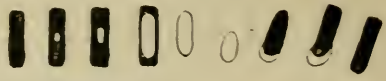


Fig. 206. Fig. 207.

Les spores peuvent être considérées comme des bactéries à l'état de vie latente. Elles sont limitées par une membrane épaisse, à la manière des graines, et, comme celles-ci, supportent d'ordinaire sans encombre les intempéries, jusqu'au jour où, placées dans des conditions favorables, elles se mettent à germer. En germant, la spore charbonneuse donne une bactéridie analogue à celle dont elle provient (fig. n° 207).

Habitat des microbes. — Les microbes sont universellement répandus dans la nature. Lorsqu'ils vivent aux dépens de la matière morte, on dit qu'ils mènent l'existence saprophytique (microbes des eaux, microbes des fermentations spontanées ou industrielles, microbes cultivés dans les laboratoires, etc.). Lorsqu'ils vivent aux dépens de la matière vivante, on dit qu'ils sont parasites (organismes des diverses maladies infectieuses).

Dans ce second cas, les microbes sont tantôt disséminés dans les humeurs, tantôt contenus dans les globules blancs du sang et de la lymphe. Ceux-ci ont pour rôle de protéger l'organisme contre l'infection en absorbant activement les microbes et les détruisant par une vraie digestion intracellulaire.

Cette fonction défensive, exercée par les globules blancs, porte le nom de phagocytose. Elle a été découverte par M. Metchnikoff (fig. n° 208, bacilles dans un leucocyte).

Fig. 208.

Le rôle phagocytaire n'est d'ailleurs point le seul dévolu aux globules blancs.

Dans la lutte du leucocyte avec le microbe, ce dernier peut aussi avoir le dessus. Qui dit mort dans une maladie infectieuse dit victoire du microbe sur le globule blanc ; qui dit guérison dit destruction du microbe par le globule blanc.

Cette proposition ainsi formulée est un peu trop absolue, mais elle nous paraît bonne cependant pour schématiser, en passant, l'évolution des maladies infectieuses.

Examen des microbes sans coloration. — Pendant longtemps on dut se borner à ce procédé d'étude. Si imparfait qu'il paraisse, il a cependant permis de découvrir les agents des principales fermentations et de plusieurs maladies infectieuses.

La plupart des découvertes de Pasteur s'édifièrent sans le précieux concours des méthodes de coloration, encore inconnues. Il est vrai que

le fondateur de la bactériologie y savait suppléer par son incomparable puissance d'observation.

Pour étudier une bactérie sans coloration, il suffit de déposer une goutte du liquide qui la contient entre une lame et une lamelle et d'examiner au microscope avec un fort objectif (sec, ou mieux à immersion). Il faut diaphragmer fortement pour ne pas noyer l'image dans une lumière trop intense. La difficulté principale d'observation réside, en effet, dans ce fait que les bactéries ont un indice de réfraction voisin de celui des milieux qui les contiennent habituellement. Comme, d'autre part, elles sont incolores et transparentes, on conçoit que leur recherche soit parfois très malaisée.

Il est évident que si l'on examine une culture où des milliers de bactéries sont rassemblées sous le champ du microscope, la difficulté disparaît. Elle reparaît entière lorsqu'il s'agit de rares individus ; surtout si leurs dimensions sont minimes ou s'ils sont entremêlés de divers éléments des tissus animaux (fragments de cellules plus ou moins dégénérées, granulations, débris de fibres, cristaux, etc.).

Or, ce cas se présente fréquemment dans l'étude des microbes pathogènes. Jadis, on essaya de tourner la difficulté en faisant agir sur la préparation les acides ou les alcalis dilués qui dissolvent nombre des éléments des tissus et respectent les bactéries. Dans la préparation ainsi « éclaircie », on reconnaît souvent mieux les microorganismes. Toutefois, le procédé était pénible et, il faut l'avouer, très incertain. Eberth a cependant pu déceler ainsi pour la première fois le bacille typhique dans le suc des organes lymphoïdes chez les sujets morts de la fièvre typhoïde.

On pourrait encore citer quelques autres découvertes, mais elles constituent des exceptions.

Il faut donc colorer les microbes afin de les voir sûrement et facilement. Cette nécessité, presque absolue pour ce qui est du microbe lui-même, devient indispensable lorsqu'il s'agit des spores, des capsules, et surtout des cils.

Il faut colorer aussi les microbes pour les distinguer des tissus, étudier leurs rapports avec les cellules phagocytaires, enfin, pour les diagnostiquer les uns des autres.

L'examen sans coloration ne s'applique plus guère aujourd'hui qu'à la recherche de la mobilité des bactéries.

Pour que cette mobilité se manifeste, il est indispensable que le microbe soit bien vivant, condition incompatible avec la coloration.

On peut dire, en effet, que les bactéries vivantes opposent une résistance énorme, pratiquement absolue, à la pénétration des matières colorantes. On ne les colore qu'après les avoir tuées.

Matières colorantes employées en bactériologie. — C'est avec les couleurs basiques d'aniline qu'on doit colorer les bactéries ; les couleurs acides ne conviennent point. Les bactéries, presque entièrement constituées par un volumineux noyau, se comportent en effet comme les noyaux de presque toutes les cellules, lesquels montrent une affinité caractéristique pour les colorants basiques.

Les couleurs basiques les plus employées sont : la fuchsine, le violet dit de gentiane (violet méthyl benzylé, mélangé d'un peu de dextrine ; composé mal défini, mais excellent pratiquement), le bleu de méthylène, la thionine. Après de nombreuses recherches sur ce sujet, nous avons cru devoir nous limiter personnellement à ces quatre colorants. Mais d'autres composés basiques ont été et sont encore mis en usage : violets de rosaniline et de pararosaniline, bleu Victoria, safranine, etc. Ils ne possèdent par eux-mêmes aucun avantage sur les précédents Et d'ailleurs, en matière de colorations microbiennes, c'est la méthode qui prime tout. Les couleurs n'ont que des propriétés de série et (à notre point de vue du moins) les séries sont fort limitées. Le bactériologue ne doit donc pas espérer des « couleurs providentielles » destinées à lui révéler les microbes encore inconnus.

Nous distinguons pratiquement deux sortes de couleurs basiques : celles qui surcolorent (fuchsine, violet de gentiane) et celles qui ne surcolorent pas (bleu de méthylène, thionine). Les secondes peuvent être employées pour teindre directement les microbes, non seulement lorsque ceux-ci se présentent isolés (cultures, liquides en fermentation, etc.), mais encore lorsqu'ils sont contenus dans les humeurs ou les tissus (sang, pus, coupes d'organes, par exemple). Avec les premières, au contraire, on ne peut colorer directement que les bactéries isolées ; dans tout autre cas la coloration, forcément excessive, doit être suivie de deux autres opérations : différenciation et décoloration. C'est la méthode dite indirecte, qui trouve ses indications, comme le procédé direct les siennes.

Les couleurs acides sont réservées à la coloration des humeurs et des tissus, combinée à celle des microbes. Pour notre part, nous ne nous servons que d'éosine et d'acide picrique. Mais d'autres ont fait et font encore usage des violets acides du triphénylméthane, de la tropéoline, de l'aurantia, etc. Parmi les colorants acides, les uns ont une affinité spéciale pour le protoplasma, les autres teignent l'ensemble des préparations d'une manière diffuse. Nous n'employons les couleurs acides qu'à ce dernier titre ; aussi avons-nous choisi exprès l'éosine et l'acide picrique, parce qu'ils constituent des types de colorants diffus.

Quant aux couleurs naturelles, carmin, hématoxyline (ou mieux hématéine), nous les réservons à la coloration des tissus. Certains auteurs ont préconisé d'autres colorants naturels, l'orseille et l'orcéine par exemple.

En combinant, à l'aide de méthodes appro-

priées, la coloration des microbes à celles des cellules de l'organisme, on obtient des résultats absolument parfaits. Nous indiquerons plus tard quelques procédés de double et de triple coloration. Ces procédés sont basés sur l'affinité de certaines couleurs pour certains éléments, affinité qui, suivant la remarque d'Ehrlich, possède dans bien des cas la valeur d'une véritable réaction chimique (Farbenanalyse). Nous nous souvenons encore de l'étonnement du distingué savant, M. Rosenstiehl, auquel nous indiquions en 1893 les principales méthodes usitées à l'Institut Pasteur, et qui nous avoua n'avoir jamais soupçonné le degré de perfection auquel était arrivée sur ce point la technique bactériologique. Il est juste de rappeler ici les noms de Koch, d'Ehrlich, de Unna, de Weigert, de Kühne, de Löffler, de Gram, qui, s'inspirant des méthodes microscopiques déjà connues, mais les élargissant d'abord et les transformant ensuite, ont créé tout le chapitre que nous résumons ici.

Forme sous laquelle on emploie les matières colorantes. — Qu'on nous permette de ramener un peu cette question, comme toutes les autres, à notre pratique personnelle. Si nous agissons ainsi, ce n'est pas pour critiquer indirectement les procédés d'autrui, mais pour simplifier notre exposé et pouvoir mieux garantir la parfaite exactitude de ce que nous avançons. Les principes généraux, une fois découverts, appartiennent à tout le monde; chacun les adapte à ses habitudes techniques, sans autre prétention. Pour chacun, le meilleur procédé est celui qu'il connaît le mieux.

Voici donc comment nous préparons tous les réactifs nécessaires à nos recherches. Nous faisons d'abord des solutions mères, en dissolvant nos quatre couleurs basiques et nos deux couleurs acides dans l'alcool à 95° G.-L. (dans l'alcool à 50° G.-L. pour la thionine, peu soluble dans l'alcool fort).

Avec ces solutions mères, nous préparons :

1° Deux solutions hydro-alcooliques (*fuchsine* et *bleu de méthylène*) ainsi formulées :

Solution mère	10 c. c.
Eau distillée	90 —

Au fond ce sont de vraies solutions aqueuses, quant à leurs propriétés;

2° Trois solutions phéniquées (*fuchsine*, *violet de gentiane*, *thionine*) également très simples :

Solution mère	10 c. c.
Eau phéniquée à 1 °/₀	90 —

3° Une solution alcoolique d'*éosine*, dite au 1/3 :

Solution mère	10 c. c.
Alcool à 95°	20 —

4° Une solution alcoolique très étendue d'*acide picrique* (alcool à 95° G.-L. additionné d'un peu de solution mère d'acide picrique, de façon à obtenir la teinte de l'eau de chlore).

Et c'est tout. Ajoutons pour mémoire une formule de carmin et une d'hématéine.

Carmin (formule de Orth) :

Carmin	2 gr. 50
Solution saturée à froid de carbonate de lithine	100 gr.

Hématéine (formule de Mayer) :

A.	Hématéine	1 gr.
	Alcool à 95° G.-L.	50 c. c.
B.	Alun ordinaire	50 gr.
	Eau	1 lit.

Chauffer B jusqu'à dissolution de l'alun. Laisser refroidir. Mêler A et B. Filtrer.

Le carmin et l'hématéine doivent être, avons-nous dit, réservés pour la coloration des tissus. De même l'éosine et l'acide picrique, « couleurs de contraste » qui ne servent qu'à faire des « fonds ». Laissons donc momentanément de côté ces deux groupes de composés et indiquons les propriétés des solutions basiques, qui constituent les vrais réactifs tinctoriaux des bactéries.

Ici se pose une question d'ordre général. Un colorant basique étant donné, on peut le dissoudre dans l'eau, la glycérine, l'alcool, un acide dilué, un alcali dilué; on peut lui associer diverses substances : phénol, thymol, huile d'aniline, etc. Quelles sont les modifications qu'éprouvera le réactif du fait de ces divers traitements? Voici ce qu'on observe dans la pratique bactériologique :

Les solutions aqueuses concentrées (et, *à fortiori*, saturées) jouissent en général d'un assez fort pouvoir colorant. Conséquence : dans la méthode de coloration directe, employer ou bien des couleurs qui ne surcolorent pas (bleu de méthylène) ou bien des couleurs qui surcolorent, mais en solution étendue (fuchsine). D'où nos deux formules de solutions dites hydro-alcooliques. Pour rendre la solution de bleu de méthylène comparable à celle de fuchsine, on pourrait la formuler plus concentrée, mais cette modification est inutile pratiquement.

Les solutions phéniquées manifestent des propriétés tinctoriales encore plus énergiques. Conséquence : dans la méthode de coloration directe, choisir une couleur qui ne surcolore pas (thionine); dans la méthode de coloration indirecte, choisir au contraire de puissants colorants (fuchsine, violet de gentiane).

L'acide phénique n'est pas le seul composé qui exalte le pouvoir colorant des dérivés basiques. On a employé et on emploie encore l'huile d'aniline (par exemple : eau saturée d'huile d'aniline, 90 c. c.; solution mère de fuchsine, 10 c. c.), le thymol (eau saturée de thymol, etc.) et d'autres composés aromatiques.

Comment agissent ces substances? On a beaucoup discuté à cet égard. Pour les uns, c'est en concentrant, pour ainsi dire, la solution, en lui donnant une tendance à la précipitation (Vorbereitung zur Ausfällung, de Unna); pour d'au-

tres, en se combinant véritablement aux couleurs pour former un nouveau composé plus énergique; pour certains, en rendant la membrane des microbes plus perméable à la matière colorante, etc., etc. Ce qui nous paraît hors de doute, d'après nos recherches, c'est que le phénol (pour ne citer que lui) favorise la coloration en agissant à la fois sur le microbe et sur la matière colorante. Nous l'employons de préférence à l'aniline (très en vogue cependant) parce que les solutions au phénol sont aussi bonnes que les solutions à l'aniline et se conservent infiniment mieux.

Certains auteurs font usage de solutions colorantes alcalinisées. Ces liquides ne sont pas mauvais, mais ils ne nous ont jamais paru supérieurs aux liquides phéniqués : d'ailleurs ils ne se conservent pas longtemps. On admet que l'alcali ajouté à la matière colorante agit principalement sur le microbe lui-même; c'est fort probable, à notre avis.

Quant aux solutions glycérinées, alcooliques, acidifiées, elles n'ont que des indications limitées; on peut même s'en passer absolument. Nous ne les mentionnons que pour faire une remarque importante. La glycérine, l'alcool, les acides étendus, sont des décolorants. Une préparation teinte, par exemple, à la fuchsine, se décolore progressivement lorsqu'on la traite par l'un de ces réactifs. Pour le même motif, une préparation colorée à l'aide d'une solution alcoolique, glycérinée ou acidifiée de fuchsine, ne se teindra que fort peu (d'autant moins que la dose du décolorant sera plus forte). C'est en somme l'expérience classique de Witt; nous y reviendrons.

Préparation des objets destinés à l'étude microscopique. — L'étude microscopique (après coloration) peut porter sur des liquides en fermentation, des cultures, des humeurs ou tissus pathologiques, etc. Tous ces cas se ramènent pratiquement à deux : l'examen sur lames et l'examen des coupes.

1° *Préparation des lames.* — Lorsque le produit à étudier offre une consistance liquide ou semi-liquide, rien n'est plus simple que de l'étaler sur une de ces petites lames de verre, dites porte-objets, et connues de chacun. Les lames doivent être très propres et débarrassées de toute trace de matière grasse. Si l'on a affaire à un liquide fermenté ou à une culture en milieu liquide (par exemple une culture dans le bouillon, milieu d'un emploi courant) on en dépose une gouttelette au centre du porte-objet et on laisse sécher à l'abri de la poussière. La dessiccation peut être facilitée par l'emploi d'une chaleur modérée.

La préparation étant sèche, il convient de la fixer. La fixation, opération indispensable, a pour but de modifier chimiquement les microbes en les rendant aptes à subir l'influence des matières colorantes. Non fixées, les bactéries ne se teintent pas ou se teintent très mal. De plus, la fixation, en insolubilisant les albuminoïdes du corps des microbes et ceux des milieux où ils se sont développés, empêche la formation de précipités lors de la coloration. Ceux-ci rendraient l'examen presque impossible et en tout cas seraient du plus fâcheux effet. Les liquides fixateurs sont pour ainsi dire tous des coagulants (alcool, sublimé, etc.).

Le mélange, à parties égales, d'alcool absolu et d'éther, préconisé par M. le Dr Roux, suffit dans la généralité des cas. Il modifie, dans le sens indiqué, la composition chimique des bactéries sans altérer sensiblement leur forme. On le fait agir quelques secondes. M. Ehrlich recommande, comme moyen fixateur, le chauffage des préparations (sèches) à 110° C. pendant une ou plusieurs heures, procédé excellent, mais très long et inutile dans les circonstances ordinaires. Les fixateurs ne doivent agir qu'après dessiccation complète, sous peine d'altérer profondément les bactéries. Ajoutons enfin que la fixation, dans le cas des préparations sur lames, et en tant que phénomène de coagulation, colle véritablement les microbes sur le porte-objet et les empêche de se détacher mécaniquement par l'effet des solutions colorantes.

Nous avons pris comme exemple l'examen d'un liquide fermenté ou d'une culture en liquide. Si l'on se trouve en présence d'une culture sur milieu solide (par exemple une culture sur gélatine ou bouillon solidifié par l'addition de 10 % de gélatine — sur gélose, ou bouillon solidifié par l'addition de 1,5 % de gélose — sur sérum coagulé, etc.), on délaye une trace de celle-ci dans une gouttelette d'eau placée au centre de la lame et l'on se comporte ensuite comme précédemment.

Supposons maintenant qu'on veuille examiner le sang pris sur un individu ou un animal infectés. On en déposera une goutte à l'extrémité du porte-objet et, à l'aide d'un agitateur, on étalera très rapidement cette goutte qui devra se dessécher presque instantanément. A cette condition, les globules rouges et blancs du sang seront parfaitement conservés dans leur forme. La fixation du sang desséché aura, bien entendu, pour effet d'agir, non seulement sur les bactéries, mais encore sur les éléments cellulaires du sang lui-même.

Au lieu de sang, on pourra étaler sur lames du pus, de la pulpe des viscères, etc., etc. Les frottis d'organes sont d'un emploi presque journalier, car lorsqu'il s'agit de constater simplement la présence des microbes dans tel ou tel viscère, ils dispensent de la préparation des coupes.

2° *Préparation des coupes.* — Elle est indiquée toutes les fois qu'on veut se rendre compte des rapports exacts des bactéries avec les tissus, et des altérations de ceux-ci sous l'influence de l'infection.

Pour faire des coupes, c'est-à-dire de minces

sections dont l'épaisseur moyenne ne doit guère descendre au-dessous de 1 200 de millimètre, bien des méthodes sont actuellement employées. On peut les diviser en deux principales : tantôt l'objet destiné à être débité sera fixé et durci tel quel, tantôt on l'englobera après l'avoir fixé dans un corps de consistance favorable à la section.

Exemple du premier cas. — Un petit cube de foie charbonneux sera immergé dans l'alcool à 90°-95°. L'alcool fixera et durcira l'organe. Une fois durci, on en fera de fines sections à l'aide d'un des nombreux modèles de microtomes, c'est-à-dire, en dernière analyse, avec un rasoir construit et disposé à cet effet.

Les sections, reçues au fur et à mesure dans un cristallisoir rempli d'eau, seront ensuite reprises et placées sur des lames où on les colorera aisément.

La méthode que nous venons de schématiser n'est employée que rarement ; on lui préfère le procédé des inclusions. Celui-ci permet d'obtenir des coupes bien plus minces et des coupes d'organes impossibles à durcir par l'alcool seul.

Exemple du second cas. — Un fragment de poumon tuberculeux sera immergé dans la solution de Mayer (eau distillée, 100 gr. ; sublimé, 7 gr. ; acide acétique glacial, 1 c. c.), fixateur infiniment supérieur à l'alcool. Après vingt-quatre heures (ou moins si l'objet est très petit), on lavera la pièce à grande eau pour enlever l'excès de sublimé. Puis on la placera dans l'alcool absolu pour la déshydrater. De l'alcool, le poumon passera dans un bain de xylène, puis dans une solution saturée de paraffine dans le xylène (à 37° C.), enfin dans un bain de paraffine fondue (on emploie, suivant les cas, des paraffines fondant de 45° à 50° C.). Il ne restera plus qu'à couler dans un moule une certaine quantité de paraffine au centre de laquelle on aura disposé le fragment de poumon. Puis on laissera se solidifier le tout. Le bloc ainsi obtenu sera disposé sur un microtome spécial qui permet de débiter des coupes extrêmement minces, et même des rubans de coupes accolées comme les anneaux d'un tænia (les rubans sont précieux lorsqu'on veut examiner la totalité d'une production pathologique ; dans le cas présent, un tubercule).

Les coupes de poumon (ou plutôt les coupes de paraffine englobant celles du poumon) seront collées sur un porte-objet à l'aide du mélange de Mayer (albumine et glycérine à parties égales). Il ne restera plus qu'à dissoudre la paraffine et à colorer.

La méthode d'inclusion qui vient d'être résumée consiste donc à pénétrer intimement l'objet avec de la paraffine. Pour ce faire, l'objet doit avoir été bien fixé (sinon il ne résisterait pas aux manipulations ultérieures), ensuite privé d'eau par l'alcool absolu, puis pénétré par un dissolvant de la paraffine (xylène), enfin imbibé de paraffine.

Ce procédé est excellent, car il permet de couper très facilement des viscères de consistance molle, comme le poumon, ou des ensembles de viscères (petits animaux, embryons, etc.), sans modifier les rapports des cellules ou des organes entre eux.

De plus, il permet seul d'obtenir des coupes extraordinairement fines. On peut, connaissant son principe, le modifier dans ses détails ; nous avons indiqué la variante qui nous paraît la meilleure.

Au lieu de paraffine, on peut avoir recours à d'autres « masses à inclusion », le collodion, par exemple, qui répond à certaines indications.

Rappelons que, dans la préparation des coupes, comme dans celle des lames, la fixation a une importance capitale. Un tissu non fixé, ou même mal fixé, donnerait des coupes absolument impossibles à colorer.

Le meilleur fixateur courant est le sublimé ; l'alcool suffit pour les bactéries contenues dans les organes, mais conserve très mal la forme des éléments propres de ces organes. Il va sans dire que le sublimé peut être employé pour les préparations sur lames ; mais, grâce à la dessiccation préalable (qui constitue déjà un commencement de fixation, qui fixerait même les frottis si on prolongeait son action plusieurs semaines), on peut se contenter de l'alcool-éther, réactif des plus commodes.

(*A suivre.*)

LES COLORANTS AZOÏQUES INSOLUBLES SUR FIBRE

Par M. Émile BLONDEL.

L'impression sur étoffe et la teinture en pièce ont depuis plusieurs années fait un emploi considérable des colorants azoïques insolubles engendrés directement sur le tissu.

Ce genre, que notre éminent et regretté collègue Horace Kœchlin avait le premier introduit dans la fabrication dès 1889, a conquis aujourd'hui dans l'industrie de la coloration une place de premier ordre ; peu connu d'abord dans les multiples et délicats détails de son application, il est maintenant l'objet des plus ingénieuses combinaisons dans l'enluminage des toiles peintes.

La maison Farbwerke vorm Meister Lucius et Brüning de Hœchst, qui s'est plus particulièrement appliquée à vulgariser les procédés qui

concourent à l'obtention de ces genres dans la pratique industrielle, a publié, dans un ouvrage très complet se rapportant à sa fabrication de produits chimiques et de matières colorantes, les détails les plus circonstanciés.

Tout ce qui a rapport à la formation des matières colorantes azoïques insolubles, sur fibre, y est étudié et décrit avec un grand soin et une remarquable précision.

Ce travail constitue certainement la meilleure des monographies publiées sur ce sujet.

Quoique la série de ces colorants soit déjà assez étendue, un très petit nombre seulement, grâce à leurs qualités toutes spéciales, ont conquis une place importante dans la teinture.

Le rouge de paranitraniline est de tous certainement le plus employé. Son éclat incomparable le place, et de beaucoup, comme vivacité, au-dessus de tous les rouges les plus beaux, même d'alizarine.

Le grenat d'α-naphtylamine fournit aussi en teinte rabattue des groseilles qu'on ne saurait obtenir avec aucun autre colorant.

Les orangés d'ortho et de métanitraniline, ceux de nitro-toluidine surpassent en vigueur et en limpidité ceux de chromate de plomb qui n'avaient jamais été obtenus avec aucun colorant organique, présentant tout au moins les mêmes caractères de solidité.

Ils ont l'avantage sur ces derniers d'éviter tout danger d'intoxication saturnine.

La plupart de ces couleurs présentent à la lumière, aux rayons directs du soleil en particulier, une résistance inférieure, il est vrai, au rouge d'alizarine, mais bien suffisante pour l'emploi dans la plupart des cas, car bien peu l'égalent encore !

Enfin, ces colorants, remarquablement inattaquables au chlore, supportent très bien le savonnage au bouillon, de même que toute action acide à la même température, ce qui permet de les associer aux étoffes mélangées coton et laine, destinées à une teinture subséquente de cette dernière ; la présence du cuivre, qui donne lieu à des réactions secondaires, est seulement dans ce cas à éviter.

En ce qui concerne le filé de coton, la résistance unique de ces couleurs au foulon et leur intime pénétration dans la fibre permettent de les associer à la laine dans les tissus mixtes sans qu'aucune maculation des blancs soit à craindre. Contrairement au rouge d'alizarine, au bleu d'indigo, au noir d'aniline au chromate, qu'une action mécanique vigoureuse altère profondément, et détruit même presque entièrement, ces couleurs, qui cèdent au début la matière colorante interposée, non fixée, acquièrent, après un foulage des plus énergiques, leur maximum d'éclat, sans avoir subi la moindre dégradation de teinte.

Ces qualités ne sont pas moins à considérer dans les cotonnades destinées à subir au lavage l'action de la brosse.

L'extension des genres grattés en cotonnade trouve aussi dans l'emploi de ces couleurs, comme dans celui des diamines ou similaires, plus ou moins modifiées, l'avantage de ne point présenter au grattage les inconvénients des couleurs à base métallique, rebelles à cette opération du grattage ; enfin, la fibre étant profondément teinte, et non plus seulement superficiellement, le tissu apprêté présente une surface unie et brillante qu'il avait été impossible d'obtenir avant l'emploi de ces couleurs.

On sait que, malgré bien des méthodes brevetées à différentes époques, jamais le rouge d'alizarine n'a pu être obtenu en filature par son application sur la lame de carde, ou sur la matière brute.

Le rouge de paranitraniline et ses congénères s'obtiennent aisément et se filent tout comme la plupart des couleurs employées couramment dans ce genre de fabrication.

Seuls, le rouge congo, dont les graves inconvénients ne permettent qu'un emploi très restreint, dans ses rapports avec le blanc, et le rouge de primuline, peu vif et bien peu résistant à la lumière, avaient pu être obtenus jusqu'à présent.

Nous croyons les matières colorantes insolubles appelées à jouer un rôle important dans la filature du coton teint. Elles communiquent au coton un aspect soyeux que n'égale aucune autre teinture.

Il est certain qu'après avoir travaillé à fournir au teinturier des matières colorantes solubles qui nécessitent l'emploi de mordants sans se fixer trop souvent, superficiellement, pour y adhérer d'une façon durable et résistante, l'industrie chimique devra de plus en plus s'efforcer de fournir au teinturier les éléments d'une préparation qui permettra à ce dernier de produire sur fibre, nous dirons plus, dans la fibre même, un pigment insoluble, le plus insoluble possible.

La tendance n'est d'ailleurs pas nouvelle et le noir d'aniline par oxydation n'a-t-il pas été lui-même le premier type de la série? Que beaucoup surgissent de sa valeur !

Les échantillons qui accompagnent cette note ont été réalisés par les méthodes connues et trop souvent décrites pour être rappelées ici. L'échantillon n° 57 a été teint sur ruban de carde à l'aide de la machine Mattéi ; quatre rubans ont été réunis ensemble pour former l'échantillon; pour les autres échantillons, je renverrai à la note que j'ai publiée dans le dernier numéro de la *Revue*, p. 307.

Le tissu de l'échantillon n° 61 a été composé tout spécialement pour la *Revue* ; il n'a aucune prétention, est-il besoin de le dire, à l'harmonie. Il a été exécuté pour montrer ce que la pratique industrielle est en droit d'attendre de ces genres qui, judicieusement associés avec d'autres couleurs, sont susceptibles de fournir d'heureux résultats.

Le cadre forcément restreint d'une publication se prête peu à de grands effets d'échantillonnage.

Une chaine composée de fils écrus et rouges de paranitraniline a été tramée :

Orangé de nitrotoluidine,
Rouge de paranitraniline,
Groseille d'α-naphtylamine,
Alternés de bandes fil écru.

Le même tissu savonné dix minutes au bouillon avec 1 gr. de sel de soude à 90° et 5 gr. de savon par litre d'eau a ensuite été chloré en hypochlorite de chaux en solution contenant son propre volume de chlore gazeux.

Après blanchiment, le tissu a été passé en bisulfite de soude.

Les blancs ont ainsi acquis toute leur valeur et les couleurs leur plus vif éclat (échantillon n° 62).

SUR LA RÉSISTANCE A LA LUMIÈRE DES COULEURS LANACYLES ET DU VIOLET OXYDIAMINE

Nos lecteurs se rappellent la discussion qui s'est élevée entre la Manufacture lyonnaise et nous, au sujet de l'examen de quelques-unes de ses nouvelles couleurs. Nous avions exprimé l'avis que la question fût examinée par des experts: c'était aussi l'avis de la Manufacture lyonnaise. Mais auparavant, ces messieurs ont tenu à nous donner quelques explications verbales, et, comme il arrive souvent dans les discussions, quand chacun eut exposé le point de vue auquel il se plaçait, tout le monde se trouva d'accord.

Par exemple, si le *violet oxydiamine* comme résistance *absolue* à la lumière est loin d'atteindre l'idéal, il est également vrai qu'il résiste mieux que les nuances du même genre obtenues par des produits qui existaient dans le commerce lors de son apparition ou par des mélanges.

En parlant de cette couleur, il nous a échappé un *lapsus calami* : nous avons écrit : « Cette nuance n'a pas plus de résistance à la lumière que les autres couleurs diamines » ; il eut fallu : « qu'un certain nombre d'autres couleurs diamines ». Tout le monde sait, en effet, qu'il y a des couleurs diamines qui offrent une très bonne résistance à la lumière, comme le *jaune d'or diamine*, le *rouge solide diamine F*, pour ne citer que celles-là.

En ce qui concerne les *noirs diaminogènes*, dont nous avions signalé la beauté et la bonne solidité à la lumière, il n'y avait d'autre dissentiment que l'opportunité de leur emploi. Sur cette question, les industriels, selon leur spécialité, sont mieux à même de juger que n'importe qui.

Quant aux *couleurs lanacyles*, c'est comme les fagots; il y a couleur lanacyle et couleur lanacyle.

D'abord, en ce qui concerne leur résistance médiocre au foulon, il n'y a pas de contestation; les fabricants recommandant ces couleurs *exclusivement* pour la laine en pièce.

Pour la résistance à la lumière, il faut distinguer entre les différentes marques. Ainsi, le *bleu marine lanacyle*, le *seul* sur lequel ont porté nos essais, est le moins résistant de toute la série. En effet, ayant recommencé nos essais avec les *bleus lanacyles R* et *BB*, nous avons constaté que leur résistance à la lumière est aussi bonne que celle des sulfonecyanines.

Mais il faut choisir les marques et opérer dans des conditions d'expériences rigoureusement comparables.

En dehors de la loyauté qui exigeait une explication sur les causes d'un différend où chacune des parties était de bonne foi, nous publions ces éclaircissements avec d'autant plus d'intérêt que notre but n'est point de favoriser ou de dénigrer une maison de couleur aux dépens d'une autre, mais uniquement de renseigner nos lecteurs, dans la mesure du possible, sur la valeur non pas de toutes — elles sont trop nombreuses — mais des principales couleurs qui leur sont présentées.

On comprend que dans ces questions délicates et complexes on puisse commettre, avec la meilleure volonté, des oublis ou des appréciations trop générales; il n'est donc que juste d'accueillir toute rectification réellement fondée.

L. L.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance extraordinaire du 1er juillet* 1898.

La séance est ouverte à 4 heures.

Sont présents : MM. Jean Reber, président ; Baumann, Émile Blondel, Buguet, André Dubosc, Faure-Biguet, Gascard fils, Kohn, Lailler père, G.-A. Le Roy, Piequet, Henri Schultz.

Lecture est donnée de trois lettres : l'une de M. le Dr Pissey, de Saint-Étienne, l'autre de M. Hugues Le Roux, et la troisième de M. le maire de Rouen, toutes relatives au travail de M. Émile Blondel sur le service militaire des chimistes industriels. Ces lettres, qui approuvent les idées émises par notre honorable collègue, seront jointes au dossier que l'on est en train de constituer sur cette question.

MM. Blondel et Piequet lisent ensuite : le premier son étude sur l'enseignement professionnel, complétée suivant les résolutions prises dans la séance du 10 juin; le second, le rapport de la Commission chargée d'étudier les voies et moyens à employer pour la réalisation pratique des vœux du Comité de chimie.

Les conclusions du rapport sont adoptées à l'unanimité; ces deux études seront jointes aux premières, comme il a été convenu précédemment.

La séance est levée à 5 heures.

LES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION EN 1897 [1]

Par M. A. BUNTROCK.

(4e article.)

VIII. — L'IMPRESSION.

1° L'impression sur coton.

a) L'IMITATION DES DAMASSÉS DANS L'IMPRESSION SUR COTON ET SUR LIN.

Pour produire sur tissus des dessins blancs mats imitant les damassés, on imprime généralement le blanc de zinc en le fixant sur la fibre à l'aide de l'albumine. Il est nécessaire, pour rendre cet effet plus frappant, que le tissu employé soit du satin, ou bien qu'on l'ait rendu luisant par apprêt. Le blanc de zinc est remplacé souvent par le sulfate de baryte ; par l'impression de ces pigments blancs, on annule le lustre du satin aux endroits imprimés et c'est ce contraste qui produit sur les étoffes l'effet des damassés.

Cette méthode présente quelques inconvénients : elle raidit le tissu aux endroits imprimés ; ensuite, les pigments n'étant fixés qu'à la surface, ils résistent peu au lavage qui détruit l'effet désiré.

Pour rendre les impressions plus stables, MM. Scheurer, Lauth et Cie (2) ont proposé de précipiter un sel inorganique insoluble dans la fibre même, comme par exemple le tungstate ou le molybdate de baryte ; à cet effet, ils impriment le tungstate ou le molybdate de soude sur le tissu qui passe ensuite dans une solution de chlorure de baryum. Le tungstate ou le molybdate de baryte insolubles fixés ainsi dans la fibre donnent un dessin mat sur le tissu, ce dessin pouvant être coloré d'ailleurs si l'on a soin d'ajouter des colorants convenables à la solution du tungstate de soude (3).

Ce procédé ne raidit pas le tissu aux endroits imprimés et, de plus, les dessins résistent un peu mieux au lavage, bien que cette résistance ne soit pas bien grande absolument parlant.

Dans ces derniers temps, l'imitation des damassés a fait une acquisition très intéressante dans l'emploi de la viscose, dont l'application s'est répandue très vite.

On sait que MM. Cros, Bevan et Beadle ont obtenu un composé soluble dans l'eau par l'action du sulfure de carbone sur l'alcali-cellulose résultant elle-même de l'action de la soude caustique sur le coton. Ce composé est très visqueux à l'état dissous, ce qui lui a valu le nom de viscose ou de viscoïd ; chimiquement parlant, c'est le sel de soude de la cellulose xantogénique. La solution aqueuse de la viscose étant abandonnée à elle-même, ou chauffée, ou additionnée d'un acide, elle dépose la cellulose employée non pas en filaments, mais sous forme d'une masse plastique transparente. En passant par le xantogénate de la cellulose, on arrive donc à rendre cette dernière soluble dans l'eau ; la couche plastique qui se dépose par coagulation de sa solution a trouvé des applications multiples 1).

En imprimant la solution de la viscose et en vaporisant ensuite, on obtient des imitations de damassés très jolies qui ont l'avantage de résister au lavage.

Il est évident que la couleur d'impression à la viscose peut renfermer en même temps des pigments blancs, tels que le blanc de zinc, le sulfate de baryte, le kaolin, etc. (2).

On fera bien de procéder au blanchissage non pas avant l'impression du tissu, mais après, afin de décolorer la couche légèrement jaunâtre de cellulose imprimée ; il n'y a pas lieu de craindre que l'effet damassé en souffre, car la cellulose adhère fortement sur le tissu.

Tandis que les procédés que nous venons d'énumérer ont tous pour but de produire des dessins mats sur fond luisant en annulant le lustre en certains endroits par l'impression de couleurs ternes, les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning (3), au contraire, procèdent à l'inverse pour obtenir des effets semblables en ayant recours au procédé de Thomas et Prévost pour produire un lustre soyeux sur coton, sous tension ; cette fois, les dessins mats correspondent à l'aspect primitif du tissu, tandis que le brillant est produit ultérieurement. Voici leur manière d'opérer : on imprime des réserves convenables qui neutralisent l'effet mercerisateur des alcalis, ce qui donnera aux dessins réservés, par contraste, un aspect mat, ou bien l'on imprime les dessins à la soude caustique épaissie et dans ce cas le dessin sur le tissu sera brillant sur fond mat.

Les ingrédients qui se prêtent à la préparation des réserves sont en premier lieu les composés organiques se coagulant facilement,

(1) Reproduction formellement interdite sans autorisation.

(2) B. P. 9590o. *Revue gén. des mat. col.*, II, p. 249 et 271.

(3) Voy. l'article de M. Albert Scheurer dans le dernier numéro de la *R. G. M. C.*

(1) Voy. l'article de M. L. Lefèvre, *Revue gén. des mat. col.*, II, p. 47.

(2) Voy. *Revue générale des mat. color.*, II, p. 51, 249, 271.

(3) B. F. 269982. *Revue gén. des mat. col.*, I, p. 127.

comme l'albumine, la caséine, etc.; viennent ensuite les sels, les acides ou les oxydes qui neutralisent l'alcali, ou bien qui forment un enduit protecteur sur le tissu, comme les sels d'alumine et de zinc, les acides organiques, les oxydes d'alumine ou de chrome. Il faut laver les tissus qui ont subi cette mercerisation partielle sous tension; on obtient les effets les plus variés soit par une teinture ultérieure, soit par addition à la réserve ou à l'alcali de colorants ou de mordants appropriés.

On connaissait déjà l'action protectrice des substances citées plus haut avant la publication des brevets allemands 83314, 30966, 3765 et de la demande W. 11400.

Comparez aussi Kurrer et Engels, *Impression et teinture*, 4e édition, 1874, p. 12-16.

L'innovation dans le procédé en question ne consiste que dans une combinaison heureuse de la réserve pour alcali, avec le procédé Thomas et Prévost, en produisant un contraste de luisant et de mat.

Du reste, Thomas et Prévost eux-mêmes font entrevoir dans leur certificat additionnel français du 28 décembre 1896 (Brevet principal 259625), la possibilité de réserver la soude caustique par l'albumine, la gomme, l'acide acétique, l'alun, etc., tandis que la demande de brevet allemand de Meister, Lucius et Brüning date déjà du 22 décembre 1896.

Les effets damassés que l'on obtient d'après ce procédé sont moins intenses que d'après les autres méthodes, et cela ne tient qu'à l'absence des pigments qui renforcent le contraste; d'autre part, ces effets sont solides sous tous les rapports.

Passons maintenant aux effets curieux que l'on a obtenus dans l'impression par mercerisation à l'aide de la soude caustique; à la rigueur, le procédé Hœchst, dont nous venons de parler, rentrerait dans cette catégorie.

b) LA MERCERISATION DANS L'IMPRESSION DU COTON.

La production de l'article crépon par mercerisation est connue depuis trop longtemps pour que nous en parlions ici.

D'après la Würtembergische Kattunmanufactur (1), on obtient des effets nouveaux de ce genre en imprimant des acides ou des solutions salines épaissies aux endroits que l'on veut crépir, directement après l'action de la soude caustique; les inventeurs citent comme acides appropriés: les acides acétique, tartrique, chlorhydrique et chromique; comme sels convenables: le sulfate d'alumine, le chlorure de magnésie, le sel d'étain, le chlorure stannique, le chlorure ferrique, l'acétate d'alumine, l'acétate de chrome et le nitrate de plomb. Ces agents ont pour effet de neutraliser l'alcali et il faut que l'impression en soit exécutée immédiatement après la mercerisation, c'est-à-dire avant que l'alcali ait pu contracter la fibre végétale aux endroits que l'on veut soustraire à cette action; en employant des sels dont les oxydes correspondants sont fixes sur la libre, on peut obtenir les dessins les plus variés.

Nous retrouvons ici les mêmes réserves pour alcali que nous avions citées plus haut, à l'exception des ingrédients dont l'action protectrice est purement mécanique, tels que l'albumine, la caséine, etc., dont l'emploi serait tout à fait inutile dans le cas présent. Mais n'oublions pas que la demande en brevet de ce procédé a été déposée avant les demandes correspondantes de Meister, Lucius et Brüning, aussi bien que de Thomas et Prévost.

M. P. Dosne (1) obtient des effets tout différents des précédents, une combinaison de moire et de gaufrage, en opérant comme il suit : on imprime sur le tissu, dont la structure ne doit pas être trop grossière, des rayures parallèles de même couleur ou de couleurs différentes, mais de même largeur, cette largeur étant la même pour les intervalles intacts; le tissu ainsi préparé est surimprimé ensuite avec une réserve pour alcali incolore ou colorée, par exemple la gomme arabique seule ou en présence de colorants directs, sous forme de rayures comme précédemment. Avant de passer le rouleau d'impression, le tissu est éraillé à droite et à gauche, de façon que la coïncidence des rayures réserves avec les rayures colorées soit très irrégulière. On passe ensuite en soude caustique qui développera l'effet combiné de moire et de gaufrage.

On se rappelle de la description accompagnée d'échantillons de ce procédé dans cette *Revue* (2); la maison Keittinger produit des articles semblables: elle est un cessionnaire du brevet de M. Dosne.

c) INNOVATIONS DIVERSES DANS L'IMPRESSION DU COTON.

La maison C. H. Böhringer Sohn emploie l'acide lactique (3) pour la préparation des solutions de colorants naturels ou artificiels insolubles dans l'eau; ils citent comme exemple, dans le brevet, la préparation d'une solution d'indigo et des indulines solubles dans l'alcool. L'acide lactique peut être remplacé par l'acide éthyllactique.

Toujours dans le but de préparer des solutions des colorants basiques ou à mordants insolubles ou peu solubles, M. Ch. Gassmann et la Société chimique des usines du Rhône, anciennement Gilliard, Monnet et Cartier (4), se servent des phénols, du crésol, de l'aniline et d'autres composés organiques semblables.

La « Neue Augsburger Kattunfabrik » (5) propose une application toute différente du phénol, du crésol ou des amines aromatiques : ils sont

(1) B. F. 252377; D. P. 89977. *Revue gén. des mat. col.*, I, p. 90.

(1) D. P. 95782.
(2) *Revue gén. des mat. col.*, I, p. 364.
(3) B. F. 259959. *Rev gén. des mat. col.*, I, p. 23.
(4) B. F. 265607.
(5) D. P. 95692.

destinés à remplacer le savon pour enlever les taches provenant de l'épaississant, etc., après l'impression. Les inventeurs ont trouvé qu'une solution de 1 k. de phénol brut dans 4000 lit. d'eau rend d'aussi bons services qu'une solution de 16 k. de savon dans le même volume d'eau. Les blancs résultant du traitement au phénol sont plus purs et même les tissus qui sont devenus jaunâtres par suite de l'emploi de mordants gras sont décolorés plus facilement.

Ce procédé a été appliqué avec succès dans l'industrie ; un inconvénient fâcheux, c'est que l'odeur du phénol persiste bien longtemps sur les tissus imprimés et détachés au phénol.

Pour fixer les colorants azoïques directs dans l'impression sur coton, M. V. Gernhardt (1) propose d'employer la colle, en se basant sur le fait que la colle donne un précipité insoluble avec l'aluminate de soude par vaporisage. On imprimera donc un mélange de colle dissoute, d'aluminate de soude et de colorants directs en présence d'une solution d'adragante, etc.

Il est de fait que l'on arrive à fixer des colorants sur tissu d'après ce procédé, mais on ne voit pas trop en quoi cette modification l'emporterait sur les procédés connus.

Dans le but d'empêcher plusieurs couleurs superposées de se mélanger entre elles ou de dégorger sur le blanc, M. Cassanovas (2) ajoute de l'essence de térébenthine à la couleur d'impression.

Cette addition a donné de bons résultats pour divers articles.

M. Ch. Dratz (3) emploie un procédé et une disposition d'ordre mécanique spéciaux pour imprimer les tissus de part et d'autre ; il en a été question d'une manière détaillée dans cette *Revue* (4) et nous y renvoyons nos lecteurs.

Les tissus imprimés des deux côtés d'après cette méthode offrent un aspect très agréable par leurs dessins à contours effacés, bien que leur emploi soit encore assez restreint.

d) L'INDIGO DANS L'IMPRESSION SUR COTON.

Dans le chapitre concernant l'indigo dans la teinture de la laine et du coton, nous avons déjà mentionné les avantages de l'indigo synthétique par rapport au produit naturel, et nous le répétons ici encore : c'est justement dans l'impression que l'indigo artificiel a le plus de chances de réussite.

Dans la production d'enlevages colorés sur fond d'indigo, la Badische Anilin und Sodafabrik (5) se sert d'un rongeant réducteur auquel on ajoute des couleurs d'aniline stables vis-à-vis de ce réducteur. On emploie en premier lieu, comme rongeant réducteur, un mélange de bisulfite de soude et de poudre de zinc, auquel on a ajouté comme dissolvant l'acétine.

Le rongeant donne sur indigo d'assez bons résultats, surtout quand il s'agit d'enlevages colorés ; afin de pouvoir employer les colorants basiques pour la production de dessins colorés sur fond bleu, on prépare le tissu teint à la cuve, au tannin et à l'émétique.

Dans le but de tourner les difficultés que présente le broyage de l'indigo en présence de la soude caustique, M. C. Kurz (1) dissout l'indigo à chaud dans 5 parties d'aniline ; cette solution donne, par refroidissement, des cristaux excessivement petits, qui se prêtent à merveille, pour ne citer qu'un exemple, à l'article Schlieper et Baum.

e) LE NOIR D'ANILINE DANS L'IMPRESSION SUR COTON.

D'après le procédé de M. Pluzanski (2), on imprime sur les tissus teints avec un colorant direct un enlevage alcalin à l'étain, et on les surimprime ensuite avec du noir d'aniline additionné de colorants basiques irréductibles. Le noir d'aniline est réservé aux endroits où se trouve imprimé le réducteur et le colorant basique est mis à jour.

Ou bien l'on imprime, sur les tissus teints comme précédemment, un rongeant alcalin à l'étain qui contient les colorants basiques irréductibles et qui réserve en même temps le noir d'aniline que l'on imprime ensuite.

Enfin, on peut aussi imprimer une réserve ordinaire pour noir d'aniline et l'on surimprime du noir d'aniline additionné de colorants substantifs.

Cet article a trouvé de fréquents emplois dans l'industrie.

Mentionnons ici un procédé qui ne rentre pas dans l'impression, mais qui se rattache au noir d'aniline. Mauchauffée et Cie réservent certains fils de coton des tissus que l'on veut teindre en noir d'aniline en les imprégnant avec un savon insoluble de plomb ou de chaux, toujours dans le but de les teindre ultérieurement avec un autre colorant, minéral cette fois. A cet effet, on traite les filés à l'huile tournante et ensuite à l'acétate de plomb. Le coton ainsi préparé n'est pas attaqué lors du développement du noir d'aniline.

Après le tissage de ces fils avec des fils non préparés, on teint au noir d'aniline comme à l'ordinaire, on oxyde à l'étendage et finalement on passe dans un bain de chrome. Par double décomposition, il se forme sur le fil préparé du chromate de plomb et les fils du tissu seront teints alternativement en noir et en jaune ou orangé.

f) LES COLORANTS PRODUITS DIRECTEMENT SUR LA FIBRE DANS L'IMPRESSION DU COTON.

Nous traiterons de ces colorants, que l'on désigne en Allemagne du nom collectif de « cou-

(1) D. P. 95826. *Revue gén. des mat. col.*, II, p. 169.
(2) *Färberzeitung*, 1897, p. 33.
(3) E. P. 176_{92}^{96}.
(4) *Revue gén. des mat. col.*, I, p. 398.
(5) B. F. $270\frac{1}{10}$.

(1) *Revue gén. des mat. col.*, I, p. 79.
(2) *Bull. de Mulhouse*, 1897, p. 98.

leurs à la glace », dans un article spécial qui comprendra la production de ces colorants sur la fibre, leur emploi dans l'impression sur coton et les procédés de teinture de ces colorants employés simultanément avec l'indigo et le noir d'aniline.

g) LA MÉTALLISATION DES TISSUS (1) (*Bronzedruck*).

Par opposition aux anciens procédés qui consistaient à imprimer le tissu avec une épaississant convenable ou avec un vernis et d'y projeter ensuite la poudre métallique finement divisée, on préfère aujourd'hui imprimer, à l'aide de rouleaux gravés, les poudres métalliques sous forme d'un épaississage, en employant surtout l'aluminium, ou des mélanges appropriés de zinc, d'étain et de cuivre.

C'est la préparation de l'épaississage qui est le point saillant de cet article : en effet, il faut que l'épaississant communique au métal une consistance convenable pour l'impression, et de plus il faut qu'il permette de fixer solidement la poudre employée. Les épaississants qui ont été employés avec succès sont : l'albumine, la caséine, une solution de laque en écailles dans l'alcool méthylique et surtout une solution de caoutchouc, de vernis de copal, et d'huile de camphre dans l'huile de naphte. Les dessins imprimés avec ces trois derniers ingrédients comme épaississant résistent assez bien au lavage et ne déchargent guère au frottement.

L'application de la métallisation est des plus variées, surtout lorsqu'on y adjoint la mercerisation, car l'épaississage au caoutchouc, par exemple, est une réserve pour la soude caustique. Disons toutefois que l'exécution de ces divers procédés exige des appareils spéciaux et c'est pourquoi il n'y a qu'un nombre assez restreint de fabriques, qui sont en état de produire ces articles.

h) L'IMITATION DE CERTAINS EFFETS DE TISSAGE.

L'industrie des articles tissés en plusieurs couleurs a fait des progrès extraordinaires dans ces derniers temps et elle commence à faire une concurrence sérieuse à l'impression dans la production des articles mode ; mais il n'est pas du ressort d'un article visant les progrès de la teinture et de l'impression en 1897 d'esquisser l'état actuel de cette industrie.

Une très jolie imitation des effets de tissage consiste à faire passer des damassés, ou, généralement parlant, des tissus portant des dessins en relief, sur le rouleau d'impression sous faible pression, de façon à ne toucher que les reliefs tandis que le fond reste intact.

Souvent aussi on imprime sur l'envers du tissu une réserve, tandis que l'endroit, c'est-à-dire le côté duquel les reliefs touchent le rouleau, est imprimé comme il vient d'être dit (2).

1) *Revue gén. des mat. col.*, 1897, p. 116, 1898, p. 25.

2) Nous publierons prochainement un travail avec échantillon à l'appui sur ce genre d'impression qui se pratique beaucoup.

2° L'impression sur laine.

Comme nous l'avons déjà dit dans le chapitre concernant la production d'un lustre soyeux sur laine, les Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Bruning emploient le chlore gazeux pour renforcer le brillant de la laine, en faisant agir sur un poids déterminé de marchandise un poids déterminé de chlore.

L'application de ce procédé dans l'impression repose sur le fait que l'absorption du chlore gazeux par la laine humide est considérablement plus énergique que par la laine sèche. Si l'on imprime sur un tissu de laine une solution faiblement épaissie d'un corps très hygroscopique, comme par ex. le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium, le chlorure de zinc, etc., et qu'on soumette ce tissu à l'action de chlore gazeux dans des conditions déterminées, la chloruration n'aura lieu que pour les dessins imprimés, qui prendront un éclat soyeux.

Inversement, on arrive à des résultats semblables en imprimant d'abord la solution d'une substance se mouillant difficilement après le vaporisage ou le séchage, par exemple l'acétate d'alumine. En imbibant d'eau les tissus ainsi préparés, les dessins resteront secs et l'action du chlore ne donnera du lustre soyeux qu'au fond. L'acétate d'alumine fonctionne comme réserve dans ce cas.

L'effet final, c'est un contraste de mat et de brillant ; nous ne savons pas si le procédé a été appliqué pratiquement, en tout cas il présente des difficultés techniques assez sérieuses.

L'absorption du chlore par la laine a lieu d'une manière excessivement rapide, comme l'a démontré M. Bulard (1), par ses expériences aussi intéressantes que concluantes. L'action du chlore sur la laine est pour ainsi dire instantanée, ce qui est d'une grande importance pour le chlorage ordinaire de la laine, car, comme l'a fait remarquer M. Bulard, si l'on travaille au large, la première partie de la pièce absorbe, dans les conditions ordinaires de vitesse, presque tout le chlore du bain de chlorure, de façon qu'il en reste peu ou point du tout pour la fin. Autre fait très intéressant, dû également à la sagacité de M. Bulard : l'affinité de la laine pour le chlore est tellement prononcée qu'elle absorbe ce gaz même en présence de l'acide sulfureux, sans que ce dernier soit oxydé si l'excès de chlore n'est pas trop fort. Une pièce qu'on avait oublié de laver après le soufrage fut chlorée au large ; en repassant dans l'acide dilué, il y eut dégagement d'acide sulfureux !

L'impression vigoureux est assez compliquée et les résultats ne répondent pas toujours aux efforts de l'imprimeur ; c'est pourquoi M. Giesler (2)

1) Bulard, *Le chlorage de la laine* (*Moniteur scientifique*, 1894, p. 333).

(2) p. p. 8937 et 9022.

veut s'en passer tout à fait. A cet effet, il propose d'imprimer sur la marchandise, d'un côté seulement ou de part et d'autre, des rayures très fines et d'enchevêtrer les fils par un traitement mécanique comme le foulonnage, etc.

On est encore loin d'être d'accord sur la valeur pratique du procédé Giesler ; le fait est qu'en général, et surtout quand il s'agit d'un tissu très serré, les résultats n'ont pas été satisfaisants.

Un effet semblable est obtenu par lainage des tissus ainsi imprimés, au lieu du foulonnage.

***

Quant à l'impression sur soie, elle n'a pas eu d'innovations ou de perfectionnements à enregistrer pour 1897.

BIBLIOGRAPHIE

SE RAPPORTANT A L'ARTICLE PRÉCÉDENT

Garçon. *La pratique du teinturier.*

Tome III. Les recettes types et les procédés spéciaux de teinture (340 pages, prix 9 fr. — Gauthier-Villars et fils, Paris).

Les deux premiers volumes de cet ouvrage ont paru en 1894, et le tome III date de 1897 ; il traite des méthodes spéciales de la teinture du coton, de la laine, de la soie, des tissus à fibres mixtes, du lin, du chanvre, de la ramie, de la jute, des plumes, de la paille, du cuir, etc., chaque application particulière étant accompagnée de recettes typiques.

Cet ouvrage rendra de bons services au praticien.

Duerr. *Bleaching and Calico-Printing.*

(142 pages, 26 gravures et 114 échantillons. Charl Griffin et C°, London.)

Le blanchiment et l'impression du coton sont traités à fond dans l'ouvrage de M. Duerr ; destiné en premier lieu à l'usage des commençants, il leur sera d'une grande utilité.

Rothwell. *The Printing of textile fabrics.*

(312 pages, de nombreuses gravures dans le texte et 109 échantillons. Ch. Griffin et C°, London.)

C'est un volume complémentaire de l'ouvrage bien connu de MM. Knecht, Rawson et Lœwenthal ; la description des matières employées dans l'impression y occupe une large place ; les épaississants, les mordants, le blanchissage du coton, les colorants généralement employés dans l'impression y sont décrits d'une façon détaillée. Rothwell y parle aussi de l'impression sur laine, sur soie et sur mi-soie, et nous sommes certain que ce traité aura du succès.

Lœwenthal. *Die Faerberei der Spinnfasern.*

(97 pages, 41 gravures, prix 3 marcks. Otto Spamer, Leipzig.)

Cet opuscule donne une description très intéressante et très claire de la teinture des fibres textiles en général, du blanchiment et de l'impression sur coton, suivie d'un supplément traitant de l'apprêt des tissus.

Silbermann. *Die Seide.*

(2 volumes ; tome I : 317 pages, 273 gravures ; tome II : 314 pages, 163 gravures ; prix 50 marcks. G. Küthmann, Dresde.)

Le premier volume renferme l'histoire de la culture de la soie, du commerce relatif de la soie et du tissage de la soie depuis ses débuts jusqu'à nos jours, l'histoire naturelle de la soie, la description de la soie tussah, etc., la fabrication de la soie brute, etc.

Le tome II traite de l'industrie des déchets, de la filature de la soie, de la soie artificielle, de la soie au point de vue chimique et physique, et enfin de la teinture et de l'impression de la soie. Un supplément très intéressant pour le commerçant et l'industriel en soie, c'est le développement historique des droits de douane sur la soie et un aperçu statistique du commerce universel en soie brute et en soieries.

Voilà un traité sur la soie intéressant à tous les points de vue : l'esprit éminemment scientifique, joint à la richesse des détails, en font un manuel de premier ordre, et c'est surtout en Allemagne qu'on s'est applaudi de cette entreprise si habilement exécutée, la bibliographie allemande étant assez pauvre sous ce rapport.

Berger. *Ketechismus der Farbenlehre.*

(400 pages, 40 gravures, 8 planches coloriées, prix 4 marks 50. J.-J. Weber, Leipzig.)

La théorie optique de cet opuscule est basée sur les données de la physiologie moderne ; l'auteur explique d'une façon claire et concise à la fois les causes qui nous font préférer certains rapprochements de nuances à d'autres qu offensent pour ainsi dire notre perception visuelle, et il en déduit les conséquences pour le peintre, le teinturier, l'architecte, etc. Bien que cet ouvrage soit destiné en premier lieu à l'artiste, au peintre, les sujets qui y sont traités sont d'un intérêt si général que tout le monde en profitera.

Seyewetz et Sisley. *Chimie des matières colorantes artificielles.*

(821 pages, prix 30 fr. Masson et Cie, Paris.)

Il a déjà été question de cet ouvrage dans la *Revue* (1) ; depuis le traité classique de Schützenberger, qui parut en 1867, la bibliographie des colorants artificiels en France, en rapport avec l'industrie correspondante, avait été d'une stérilité inquiétante, et voilà que dans l'espace de deux ans nous avons à enregistrer le magnifique ouvrage de M. Léon Lefèvre, qui est le traité le plus complet sur ce sujet qui existe aujourd'hui, l'Allemagne comprise, et l'intéressant ouvrage de MM. Seyewetz et Sisley, destiné en premier lieu aux commençants, mais que tout chimiste ou coloriste lira avec plaisir et profit. Seraient-ce les premières indications du nouvel essor

(1) *Revue gén. des mat. col.*, t. I, p. 283.

que l'industrie chimique en France s'efforce de prendre?

SCHULTZ UND JULIUS. *Tabellarische Uebersicht der Künstlichen organischen Farbstoffe.*

(215 pages, 20 fr. R. Gaertner, Berlin.)

Tout le monde connaît ces tableaux synoptiques des colorants artificiels, qui sont pour ainsi dire indispensables au chimiste, aussi bien qu'au coloriste.

BÜLOW. *Chemische Technologie der Azofarbstoffe.*

(123 pages, prix 7 fr. Wigand, Leipzig.)

C'est la première partie d'une monographie des couleurs azoïques que le théoricien lira avec intérêt, bien que tout le monde ne sera pas d'accord avec M. Bülow pour ce qui concerne son système de classification.

RONGEAGE DU ROUGE TURC PAR LA MÉTHODE ALCALINE (1)

Par M. Wlad. TRIAPKINE.

OPÉRATIONS QUI SUIVENT L'IMPRESSION

Pour déterminer une combinaison plus intime entre les composants des rongeants et la laque colorée, on soumet les pièces au vaporisage immédiatement après l'impression. Quelquefois cependant on est obligé d'attendre, mais alors il ne faut pas oublier que sur les pièces qui séjournent plus ou moins longtemps la force des couleurs alcalines peut diminuer. Cet affaiblissement peut se produire par les vapeurs acides qui se trouvent souvent dans les ateliers et qui, attirées facilement par les couleurs, en neutralisent l'alcali. Si les locaux où les pièces reposent sont isolés des actions acides, un phénomène analogue peut se produire par suite de l'action saturante de l'acide carbonique de l'air qui est absorbé par les alcalis. Si l'atmosphère des ateliers où les pièces se trouvent est humide, les couleurs alcalines étant assez hygroscopiques, attirent l'humidité et, dans ce cas, l'alcali s'étend sur une surface plus grande que celle limitée par le dessin et la force des rongeants se trouve affaiblie.

Les actions ci-dessus occasionnent un rongeage plus ou moins insuffisant, qui de plus est terne.

Sur les pièces non vaporisées, on constate à la longue, au lieu des rongeages blancs et jaunes, des rongeages rosâtres, et au lieu du bleu, des rongeages grisâtres ou noirâtres.

Dans les établissements russes, on dit que les couleurs *s'éteignent*. Ce phénomène s'observe ordinairement non sur la surface totale de la pièce imprimée, mais principalement sur les parties en contact avec l'air, par exemple sur les bords (2) et surtout sur les parties fines du dessin picots). Ces accidents sont d'autant plus à craindre que l'atmosphère des ateliers est plus humide (3). Au contraire, ils se produi-

(1) Quelques erreurs se sont glissées dans le dernier article de M. Triapkine; nous les rectifions ici :

Page 181, 34e ligne, *au lieu de* : 7 %, *lire* : 70 %.

Page 182, 26e ligne, *après* : contenant, *ajouter* : « par litre ».

Page 182, 36e ligne, *au lieu de* : Plus le rongeant est alcalin, *lire* : Moins le rongeant, etc.

Page 182, 2e col., remplacer le § 3 par la rédaction suivante :

On prépare d'abord une solution épaissie de soude caustique à laquelle on ajoute peu à peu l'indigo en pâte, à la température 35-45° C.

On évite ordinairement de dépasser la température de 45-50° C. lorsqu'on réunit la pâte d'indigo avec la soude caustique concentrée.

En effet, à une température basse de 20 à 25° C. la soude caustique n'agit pas sur l'indigo et la masse conserve une coloration bleue, tandis que si on n'empêche pas l'élévation de la température qui se produit quand on mélange l'indigo à la soude et si elle atteint, par exemple, 40-50° C., l'indigo se dissout en partie et la masse prend l'aspect noirâtre.

Si la, etc.

Page 182. 2e col., remplacer la note (1) par le texte :-

D'après Fritzsche, Gerhard, sous l'influence de l'alcali concentré et à une température élevée, l'indigo serait partiellement réduit en indigo blanc et une autre partie se décomposerait avec formation d'acide isatinique. D'après Heimann et Bachofen, dans ces conditions il se forme le sel alcalin d'indoxyle.

Page 182. 2e col., note (2), *enlever les mots* : avec beaucoup plus.

Page 183, 1re col., 10e ligne, *remplacer* 10 000 gr. soude *par* 10 lit.

Page 184, 2e col., 22e ligne, *au lieu de* : 1000 gr. dextrine, 1000 gr. 1 lit., *lire* : 1000 gr. dextrine sèche.

Page 184, 2e col., remplacer les derniers § par les suivants :

Il y a deux espèces de vert correspondant aux deux modifications du bleu pour impression sur tissu préparé et pour l'impression directe. Ils peuvent être préparés par la combinaison de certains bleus et du jaune en proportions convenables. L'avantage de cette manière de faire le rongeant vert réside dans la possibilité d'utiliser les couleurs bleues anciennes déjà employées et salies par suite du transport du jaune; mais le vert ainsi obtenu n'est pas assez vif. Il faut remarquer qu'on fait le rongeant vert par mélange du jaune et du bleu plus souvent pour l'impression sur tissu préparé que pour l'impression directe. La couleur d'impression dans ce dernier cas se conserve mal.

Dans beaucoup de cas on prépare le rongeant vert d'une autre façon.

On mélange le jaune en proportion un peu plus grande à la couleur bleue spécialement préparée et plus riche en indigo.

Page 184, 1re col., 47e ligne, *au lieu de* : 8 gr. 50 indigo en pâte, *lire* : 850 gr. indigo en pâte (10 %).

(2) Les pièces étant laissées pliées.

(3) L'expérience indique que dans un endroit dont les conditions hygrométriques sont : indications du thermomètre sec du psychromètre 20° C., différence des thermomètres 1,1-2° C., les dessins rongés en jaune *s'éteignent* dans les parties fines après une exposition seulement de 1 heure.

sent d'autant plus difficilement que les couleurs sont plus alcalines et que le rouge est plus jaunâtre, que la gravure est plus forte. Le glucose attire facilement l'humidité et affaiblit l'alcalinité; les couleurs imprimées sur tissu préparé *s'éteignent* plus facilement que si on les imprime sur tissu non préparé. Les rongeants jaune et rose sur rouge bleuâtre *s'éteignent* plus facilement que les autres couleurs. Vu les influences atmosphériques sur les couleurs alcalines, on n'attend pas plus d'une heure, autant qu'il est possible, pour vaporiser les rouges bleuâtres, surtout les pièces avec rongeant jaune, le bleu et le rose. Les rouges renfermant des trioxyanthraquinones peuvent en général séjourner plus longtemps sans dommage que les rouges bleuâtres. Les rouges jaunâtres rongés en blanc peuvent, par exemple, attendre dans un endroit sec jusqu'à 10-12 heures sans subir d'action nuisible. Avant de soumettre les pièces imprimées au vaporisage, quelquefois on les refroidit à la suite de la mansarde, surtout si elles sont chauffées à une température assez élevée, par exemple à 70-75° C. Cette précaution, comme on l'admet, a pour but d'empêcher la réaction entre les composants des couleurs renfermant de l'indigo *avant le vaporisage* et pour que les pièces puissent condenser l'humidité au vaporisage. Dans beaucoup de cas on se dispense de cette précaution.

Vaporisage. — Pour effectuer les réactions nécessaires au rongeage du rouge turc, on fait agir un vaporisage de courte durée (1) dans la petite cuve à vaporiser du type Mather-Platt ou dans des appareils analogues.

Les conditions du vaporisage dans ces appareils sont ordinairement définies en pratique par la température à l'intérieur de la cuve et par la durée du contact. En laissant de côté ce dernier facteur, la température dans les cuves à vaporiser Mather-Platt, pour le genre vapeur, dépasse rarement 98° C. Cette température est convenable pour le rongeage de la laque rouge turc, mais elle est insuffisante pour réaliser les rongeages bleus et verts, et ces couleurs ne donneraient qu'un gris sale et un vert très faible. Pour que la réduction de l'indigo bleu par le glucose s'accomplisse parfaitement, il est indispensable de soumettre les pièces imprimées à une action plus énergique de la vapeur. On atteint ce but en accélérant et augmentant le passage de la vapeur dans la cuve, ce qui donne une action calorifique plus grande. En effet, la température à l'intérieur s'élève et ne s'abaisse pas au-dessous de 100-101° C. Dans quelques cas même, la température à l'intérieur de la cuve à vaporiser est maintenue à 102° C., et parfois, mais rarement, elle atteint 104° C. Cette dernière élévation de température ne donne pas cependant d'avantages particuliers sous le rapport de la fixation du bleu. Les conditions de température indiquées montrent qu'en général, pour vaporiser le bleu, on applique la vapeur sous une densité plus grande qu'à l'ordinaire. Le courant plus fort de vapeur donne en outre une extraction plus parfaite de l'air de l'intérieur de la cuve à vaporiser.

On se sert quelquefois des indications du thermomètre (1) placé à l'intérieur de l'appareil pour déterminer les conditions les plus convenables pour vaporiser les couleurs renfermant de l'indigo, en ayant soin que la température ne s'abaisse pas au-dessous de 100° C. Cependant la température seule ne peut pas toujours servir pour déterminer les conditions nécessaires, puisque le thermomètre placé dans la cuve, bien isolé de l'arrivée de vapeur, peut indiquer 100° C., tandis que la quantité de vapeur peut être insuffisante pour achever parfaitement la réduction de l'indigo. Pour définir les conditions de vaporisation de l'indigo, il convient d'ajouter, aux indications du thermomètre, celles du manomètre placé sur la conduite de vapeur, avant ou après le robinet d'admission de la vapeur dans la cuve à vaporiser. On établit, par l'expérience, quelle est la pression la plus convenable pour obtenir des résultats réguliers. On fixe la pression et on la rend indépendante des variations à l'aide d'un régulateur. Il est bien difficile de donner sa valeur pour les différents cas, puisqu'elle est variable selon la construction des appareils, les dimensions des tubes d'arrivée, la position du manomètre avant ou après le robinet d'admission, etc. Une pression de 2/3 à 1/3 d'atmosphère (le manomètre immédiatement avant l'entrée de la vapeur dans l'appareil, et le diamètre de la conduite de vapeur étant de 4 cm 5) nous a donné toujours des résultats réguliers et satisfaisants.

Influence de l'humidité. — La vapeur très humide favorise une dissolution plus complète et plus prompte de la laque du rouge turc dans l'alcali. Plus la vapeur est humide, plus les couleurs pénètrent complètement le tissu. Dans le rongeage du rouge bleuâtre, surtout en blanc, la vapeur plus humide peut jusqu'à un certain degré avoir un avantage. Mais d'autre part, en vaporisant dans ces conditions, on a à craindre le coulage, surtout quand il s'agit du rongeage du rouge jaunâtre. Il faut aussi ajouter qu'un vaporisage très humide affaiblit quelquefois (*éteint*) le jaune sur rouge bleuâtre dans les parties fines du dessin.

En ce qui concerne l'influence de la vapeur humide sur la fixation de l'indigo, les opinions sont contradictoires. D'après les uns, on doit vaporiser le bleu avec de la vapeur très humide; les autres affirment que cette condition n'est pas avantageuse et que l'on doit vaporiser le

(1) Nous remarquerons, en outre, que le jaune soumis à un vaporisage prolongé 1 heure) ne se teint plus en chrome; le bleu déjà terminé soumis au même traitement devient grisâtre et perd son éclat.

(1) On emploie les thermomètres courbés, dont la boule se trouve dans l'intérieur de la cuve et la tige en dehors.

bleu avec la vapeur sèche. Comme dans plusieurs établissements on vaporise le bleu avec conditions ordinaires d'humidité de la cuve Mather-Platt, on peut en tirer cette conclusion que la vapeur très humide n'est pas indispensable pour effectuer la réduction de l'indigo.

D'un autre côté, quelques observations pratiques indiquent qu'un certain degré d'humidité est avantageux pour cette fixation.

Il est difficile d'examiner d'une façon plus précise l'influence de l'humidité sur la marche de la fixation du bleu, puisqu'il n'existe pas d'appareil convenable capable d'évaluer les degrés hygrométriques à l'intérieur de la cuve à vaporiser. Pour rendre la vapeur plus humide, on envoie, dans la cuve, la vapeur d'échappement du moteur actionnant l'appareil. Dans de telles conditions, j'ai observé un bleu un peu plus foncé que quand on vaporise avec la vapeur directe seule. Pour rendre la vapeur encore plus humide, on la fait barboter dans de l'eau contenue dans un réservoir placé au-dessous de l'appareil.

J'ai fait des expériences comparatives sur les résultats du vaporisage avec de la vapeur plus ou moins humide. Une partie des pièces imprimées avec deux espèces de bleu a été vaporisée avec de la vapeur saturée d'humidité par un passage à travers une couche d'eau d'environ 0 m, 20. Pour vaporiser la deuxième partie des pièces, on a enlevé complètement l'eau du réservoir et on a séparé la vapeur d'échappement du moteur, les autres conditions restant identiques : durée du passage 1 m. 1/2; pression de la vapeur dans la conduite, avant l'entrée de la vapeur dans la cuve 1/2 atm. Ces expériences, répétées plusieurs fois en grand, ont donné le même résultat. Le bleu dans la première expérience a été plus foncé que dans la deuxième, bien que dans ce dernier cas le bleu ait été suffisant. La différence entre les deux expériences s'est montrée plus grande avec le bleu obtenu sur tissu préparé et celui fait par le procédé direct. Cette circonstance peut s'expliquer en ce que dans le procédé direct les ingrédients (glucose et autres) sont déjà parfaitement mélangés lors de l'impression, tandis que, dans l'autre procédé, ils sont superposés ou mélangés seulement en partie, et l'humidité, qui favorise la dissolution, a une action sur la réduction. Il résulte des expériences que la vapeur humide favorise l'obtention de bleu d'une plus grande intensité et que le vaporisage humide a une importance moins grande dans le procédé direct d'impression.

Durée du vaporisage. — Les rouges bleuâtres se laissent ronger plus difficilement et demandent, pour cette raison, un temps de vaporisage plus prolongé que les rouges jaunâtres. Au contraire, pour ces derniers l'action plus prolongée de la vapeur peut nuire à la netteté du dessin à cause du coulage.

Suivant la nature du rouge turc, la profondeur de la gravure et des espèces des couleurs, le temps du vaporisage varie de 1/2 à 4 minutes.

Les dessins plus forts sur rouge jaunâtre exigent le plus court vaporisage ; il doit être au contraire plus prolongé, si le rouge est plus bleuâtre et la gravure plus légère. Le rongeant blanc demande aussi un passage plus prolongé, surtout sur rouge bleuâtre. La durée la plus longue du passage dans la cuve à vaporiser étant ordinairement de 2 m. pour une gravure légère, on donne parfois au blanc sur rouge bleuâtre deux passages de 2 m. Si on soumet le jaune à un vaporisage prolongé, il se nettoie ensuite un peu plus difficilement. On admet ordinairement que le bleu ne doit pas subir un vaporisage prolongé, un passage de 2 m. n'a pas encore d'action nuisible ; généralement, on vaporise les bleus pendant 1 m. 1/4 à 1 m. 3/4. Le temps du vaporisage pour les rouges jaunâtres varie ordinairement de 1/2 à 1 m. et pour les rouges bleuâtres de 1 à 2 m. Lorsqu'on exécute des genres à plusieurs couleurs, le temps du passage varie de 1 m. 1/4 à 1 m. 3/4. Dans le rongeage des rouges bleuâtres, on admet une durée moyenne de vaporisage de 1 m. 1/2.

Appareil à vaporiser. — Pour vaporiser les couleurs alcalines, on se sert généralement du type bien connu de Mather-Platt, qui subit parfois quelques modifications de détails. Les tuyaux qui amènent la vapeur à la cuve doivent avoir un diamètre plus fort qu'à l'ordinaire (1). Nous ajouterons qu'il convient d'amener la vapeur à la cuve par une conduite spéciale, branchée sur la conduite de vapeur principale au lieu d'avoir une conduite collective; on évite ainsi plus facilement la variation de pression de la vapeur.

S'il est nécessaire d'employer la vapeur plus humide, on munit la cuve à sa partie inférieure d'un réservoir d'une capacité plus grande que dans l'appareil Mather-Platt ordinaire. Dans ce cas, au-dessus du réservoir on place deux trois feuilles en cuivre perforées en tamis, pour éviter les taches dues à l'action des gouttelettes d'eau. On atteint le même but à l'aide d'un tamis, que l'on couvre d'une toile claire.

La distribution de la vapeur à l'intérieur de l'appareil à vaporiser, qui s'effectue par des tubes perforés, doit être uniforme dans toutes les parties de l'appareil pour éviter les inégalités du bleu sur les différentes parties de la pièce. Une condition essentielle pour arriver à des bleus uniformes sur les différentes pièces est que la vapeur arrive dans la cuve sous une pression autant que possible constante. L'application de régulateur de pression dans ce cas est très utile. J'ajouterai que, pour augmenter la production, on vaporise quelquefois les couleurs alcalines en passant deux pièces ensem-

(1) Voy. Oswald, L'indigo naturel dans l'impression des tissus de coton (*Revue gén. des mat. col.* t. I, p. 184).

ble envers contre envers. Mais il faut que la cuve à vaporiser ait deux appareils à plier.

Lorsqu'on passe les pièces à la cuve à vaporiser, on doit veiller à ce qu'il n'y ait pas de plis et à ce que les bords des pièces ne se retroussent pas. Ces accidents peuvent donner lieu à des inégalités et à des rapplicages. Ce dernier accident est d'autant plus à craindre que l'on vaporise du rouge aux trioxyanthraquinones. Pour éviter cet inconvénient, on étire la pièce dans le sens de la trame à l'aide de baguettes en bois munies aux extrémités d'aiguilles en métal que l'on place selon le besoin au bout des pièces.

Les endroits imprimés avec les rongeants alcalins reçoivent déjà, au moment de l'impression, une coloration bleu violacé par suite de la formation d'alizarates alcalins. Mais cependant, il est parfois bien difficile de remarquer, avant le vaporisage, les irrégularités d'impression, comme traits de racle, etc., surtout sur le rouge bleuâtre. La coloration des dessins rongés devient, après le vaporisage, plus intense, et de temps en temps on peut examiner à la sortie de l'appareil les pièces sous le rapport de la réussite de l'impression.

Les couleurs alcalines transpercent le tissu pendant le vaporisage et apparaissent plus ou moins à l'envers.

Pour l'obtention du blanc très pur, il est important que cette couleur apparaisse plus à l'envers sur le tissu vaporisé que les autres rongeants.

Les pièces vaporisées peuvent être immédiatement soumises aux opérations suivantes ou, selon les conditions de l'établissement, elles peuvent séjourner dans un endroit sec plusieurs heures sans dommage; cette attente peut se prolonger jusqu'à 10-20 heures. Nous ajouterons que, pendant ce temps, l'ac. carbonique de l'air transforme partiellement l'alcali en carbonate.

Le vaporisage produit un double effet, qui a lieu simultanément : 1° son action provoque la transformation de la laque rouge turc en un mélange de produits plus solubles, tels que les alizarates et silico-alizarates de soude, savons gras, aluminate de soude, etc. ; 2° il conduit à l'obtention des rongeages colorés, à la réduction de l'indigo, à la précipitation d'oxyde de plomb sur les fibres. Peut-être aussi le vaporisage détermine-t-il la précipitation des oxydes d'étain et de zinc, et une formation partielle des silicates de ces oxydes.

Réoxydation du bleu (étendage). — Quand les pièces renferment du bleu ou du vert, le vaporisage réduit l'indigo qu'elles renferment à l'état d'indigo blanc, qui doit être réoxydé, pour se fixer définitivement sur le rouge. Dans ce but, on se sert du lavage à l'eau courante ; mais, comme nous le verrons plus loin, les pièces qui ont subi un lavage préalable se nettoyent plus difficilement. Vu cette circonstance, on se dispense quelquefois de cette opération.

Pour effectuer la réoxydation de l'indigo blanc, on suspend les pièces dans un endroit quelconque, où l'air a un libre accès, ou dans un étendage, chauffé à une température légère, ou même à la température ordinaire. Dans d'autres cas, on réoxyde le bleu dans des séchoirs à l'air libre. Dans une atmosphère sèche, la réoxydation de l'indigo blanc mélangé à l'épaississant, et probablement à un excès de glucose, qui fonctionnent comme réducteur, s'accomplit très lentement. Pour sa réussite, il est indispensable de faire intervenir l'humidité. Plus l'atmosphère est humide, plus rapide est la réoxydation de l'indigo, mais, d'un autre côté, une atmosphère très humide peut produire le coulage des couleurs et, à la longue, elles deviennent plus ternes et il peut se produire des accidents analogues à ceux qui s'observent sur les pièces imprimées que l'on tarde à vaporiser.

Le temps de la réoxydation varie selon les conditions de l'humidité. On suspend, par exemple, les pièces pendant 1 à 2 h., à 20-25° C., la différence entre les deux thermomètres du psychromètre étant 2° C. Si on réoxyde à l'air libre, on ne laisse pas ordinairement les pièces plus de 2 heures.

Nous ajouterons que, dans beaucoup de cas, on réoxyde les pièces comme ci-dessus et, avant de les dégommer, on les lave. Cette manière d'opérer fournit un bleu plus intense et plus beau.

Parfois on trouve avantage, pour obtenir un bleu plus foncé, à laisser les pièces attendre 20 h. après la réoxydation.

Lavage. — Les pièces vaporisées et, s'il le faut, réoxydées, sont ensuite dégommées. Dans d'autres cas, avant le dégommage, on lave les pièces au large dans une cuve à roulettes, et pendant leur passage elles reçoivent, à leur surface, de l'eau en pluie. Les roulettes supérieures de la cuve sont placées au-dessus du niveau de l'eau, de façon que le tissu soit en contact avec l'air, qui achève la réoxydation d'indigo. Pour ce dernier but, il est utile de laisser passer les pièces à l'air à l'aide des roulettes placées au-dessus de la cuve, comme dans le verdissage à la cuve à la continue pour les bleus cuvés. Les dimensions de la cuve varient pour la longueur de 2 à 3^{m},50, pour la hauteur de 1^{m},25 à 1^{m},50. L'immersion dure de 1 m. 1/4 à 2 minutes.

Lors du lavage, outre la réoxydation d'indigo, le glucose (1), si le tissu a été préparé, et une partie des produits alcalins et colorés s'enlèvent de la fibre, de telle façon que par ce lavage préalable les bains du dégommage se salissent moins rapidement. D'un autre côté, il est plus facile de conserver la beauté du fond. Aussi, pour cette raison, il est utile, pour des dessins chargés et forts, de faire ce lavage préalable. Après lavage,

(1) Comme le glucose favorise, en milieu alcalin, la dissolution de l'oxyde de plomb, l'introduction, dans le bain du dégommage, d'une quantité de glucose assez grande finit par donner un jaune plus pâle, moins foncé

les couleurs se nettoyent plus difficilement et, à la suite du dégommage, elles sont ordinairement un peu plus colorées par les alizarates retenus que si on dégomme sans lavage préalable ou que si on lave à l'eau distillée avant le dégommage. Cette différence est plus grande avec les rouges bleuâtres.

L'influence de l'eau ordinaire (eau de rivière [1]) ou de source), indiquée ci-dessus, s'explique par la présence de la chaux qui forme très facilement, avec les alizarates et silico-alizarates et autres, des laques calcaires d'alizarine peu solubles et s'enlevant très difficilement de la fibre.

Le rose rongeant est plus sensible à cette action de l'eau de lavage et, par suite de la formation d'alizarates peu solubles, il est difficile, dans ces conditions, d'obtenir des roses purs. Aussi convient-il de dégommer le rouge avec le rose rongeant sans lavage préalable. Également on se dispense de lavage préalable, par exemple dans le cas de dessins fins et lorsqu'on emploie des bains de dégommage faibles qui peuvent être renouvelés plus souvent.

La cuve à laver est ordinairement combinée à la cuve à dégommer : les pièces lavées, après avoir été exprimées entre deux rouleaux, entrent dans le bain du dégommage.

Dégommage. — Les pièces imprimées et vaporisées sont ensuite dégommées afin d'enlever des endroits rongés du tissu les produits de la décomposition de la laque et des autres combinaisons alcalines (carbonate et silicate de soude) ainsi que l'excès d'alcali libre, afin d'empêcher l'action nuisible des combinaisons alcalines sur le fond rouge.

Dans le procédé Schlieper et quelques imitations de cette méthode, on sature l'alcali par un passage en acide assez fort (7° B.) qui précipite les matières colorantes à l'état libre, tandis que le mordant d'alumine, comme on l'admet, se dissout dans le bain. Les rouges obtenus d'après les procédés ordinaires ne supportent pas bien cette opération, et donnent facilement, après savonnage ou dégommage, un rouge altéré, râpé.

Dans le procédé alcalin que nous décrivons on fait disparaître les produits de la décomposition de laque rouge turc sous forme de combinaisons alcalines. L'élimination des différents corps alcalins solubles, déposés sur les surfaces rongées, s'effectue en faisant passer les pièces dans un bain de silicate de soude d'une certaine concentration, chauffé à une température convenable. L'application du silicate de soude dans le dégommage des rongeants alcalins repose essentiellement sur les propriétés de ce corps de dissoudre l'alizarine et ses analogues (anthra et flavopurpurine), ainsi que ses combinaisons alcalines, ce qui permet de les enlever des fibres.

En nettoyant les endroits rongés, le silicate de soude empêche les produits alcalins, qui s'introduisent dans le bain de dégommage, d'exercer une action nuisible sur le fond rouge turc.

Cette dernière propriété du silicate de soude s'explique et se démontre par l'exemple suivant : si on ronge en blanc le rouge jaunâtre obtenu par exemple avec un mélange de 70 % de flavopurpurine et 30 % d'anthrapurpurine, la grande solubilité permet d'effectuer le nettoyage des dessins rongés des flavopurpurates par un simple lavage à l'eau bouillante. En dégommant dans ces conditions d'assez grandes quantités de tissus, on arrive très facilement, par suite de l'action des produits alcalins se dissolvant dans le bain, à un fond râpé et à un coulage du dessin. Si on remplace l'eau de ce bain de dégommage par une solution du silicate à une concentration convenable, on arrive au contraire à un bon résultat malgré la sensibilité de ce rouge à l'action de l'alcali.

Pour comprendre cette action du silicate de soude, il faut considérer que l'acide silicique, comme on le sait, est capable de former avec les alcalis une foule de sels acides (*polysilicates*), le rapport des oxydes (Na^2O et SiO^2) étant variable, par exemple 1 : 2 jusqu'à 2 : 9. En se combinant avec l'alcali, les polysilicates donnent les sels moins acides qui se rapprochent par leur composition, à mesure de l'addition de SiO^2, du sel alcalin d'acide orthosilicique (*monosilicate*).

D'autre part, on connaît les combinaisons de l'acide silicique avec les alcalis nommés basiques, où prédomine l'alcali par rapport à l'acide silicique.

Les polysilicates subissent, en dissolution aqueuse diluée, une dissociation avec formation, d'un côté, des silicates plus acides et, de l'autre, des silicates plus basiques, comme le silicate de soude, qu'on emploie en pratique, est, dans la plupart des cas, un polysilicate; ces conditions de la dissociation peuvent se réaliser dans le dégommage appliqué au procédé alcalin. On peut supposer que, dans le bain de dégommage au silicate, bien qu'il se produise une dissociation, les silicates acides formés se combinent, dans les conditions de température où s'effectue ce traitement s'enlevant avec l'alcali des endroits rongés du tissu, et c'est de cette manière qu'on empêche une action plus énergique de l'alcali sur le rouge qui l'altérait, et, dans les cas du rongeage des rouges jaunâtres, le coulage des couleurs. Cette action a une certaine analogie avec celle qui se produit dans le bain acide du procédé du rongeage d'indigo par les chromates.

L'acide oxalique, en absorbant l'excès d'acide chromique, empêche son action oxydante d'être nuisible sur le fond bleu indigo. Dans le procédé alcalin, l'acide silicique des polysilicates, en se combinant à l'alcali, empêche ce dernier d'altérer le fond rouge turc.

De ce que nous avons dit, il résulte que la composition du silicate de soude qu'on emploie dans le dégommage des couleurs alcalines, a une grande importance pour cette opération,

[1] L'eau de rivière, qui a exercé l'influence indiquée, marque 23°,3 hydrométriques français.

d'où découle la conservation de la beauté du fond rouge.

Plus le silicate à employer est riche en acide silicique, moins l'affaiblissement d'intensité du rouge dans le bain du dégommage est à craindre et plus il est facile d'obtenir des résultats uniformes à mesure que les pièces traversent le bain.

Pour être sûr de la réussite, on doit toujours connaître la composition du silicate de soude destiné au dégommage. On doit non seulement en prendre la densité, mais encore s'assurer qu'il ne renferme pas d'alcali non combiné et déterminer les proportions relatives de soude et d'acide silicique.

Le silicate de soude du commerce a une composition variable. On rencontre des silicates ayant un excès de SiO^2 et se rapprochant de la composition du tétrasilicate $Na^2O.4SiO^2$.

Le silicate de soude, dont la composition se rapproche de la formule $2Na^2O.7SiO^2$, donne toujours des résultats très satisfaisants (1).

Un autre effet du bain du dégommage au silicate de soude consiste dans la disparition des produits colorés des endroits rongés. Cette action est plus ou moins parfaite, selon la nature du rouge à ronger et l'espèce des couleurs. En cas de rongeage des rouges bleuâtres, les dessins rongés retiennent dans les conditions ordinaires du dégommage des traces de produits colorés formés probablement d'alizarates peu solubles de chaux ou, si on applique des couleurs renfermant des oxydes métalliques, d'alizarates de plomb, de zinc.

Avec ces produits colorés, les bains du dégommage enlèvent aussi le mordant gras, transformé en savon. Comme le silicate de soude est un bon dégraissant, on arrive dans le procédé alcalin à enlever complètement les corps gras des dessins rongés.

Cette circonstance a une certaine importance, car elle permet d'éviter que ces dessins rongés ne se modifient et ne se ternissent avec le temps, comme il arrive quelquefois, par suite de l'influence du corps gras sur les dessins rongés à la cuve décolorante (2).

Reste à savoir si les composants inorganiques de la laque rouge turc (les mordants) s'enlèvent par le dégommage du procédé alcalin?

L'observation indique que les endroits rongés en blanc avec la couleur sans oxydes attirent partiellement quelques matières colorantes se fixant sur mordants. Ce fait permet de supposer que le mordant d'alumine ne s'enlève pas entièrement aux endroits rongés.

Pour contrôler ce fait, j'ai entrepris des recherches que je vais décrire. J'ai soigneusement coupé sur la même pièce du rouge turc teint en uni (exclusivement au milieu) plusieurs échantillons, chacun de 2000 centimètres carrés.

Ces échantillons ont été employés dans tous les essais que j'ai entrepris, dans le but d'examiner quelles réactions s'accomplissaient dans le bain de dégommage au silicate de soude. Deux échantillons ont été brûlés et leurs cendres ont été analysées. Les chiffres suivants représentent la moyenne des deux déterminations concordantes.

Echantillon n° 1. — 2000 centimètres carrés du rouge (uni) renferment :

	gr.
Al^2O^3	0,3639
SnO^2	0,0176
CaO	0,0802
SiO^2	0,0101

On s'est servi de ces nombres pour les comparer avec les résultats d'autres analyses (1), entreprises dans le but d'examiner quelles réactions s'accomplissaient dans le bain de dégommage au silicate.

Quelques autres échantillons ont été plaqués sur la machine avec le fond rongeant blanc (2) au stannite de soude, séchés dans la mansarde dans les conditions ordinaires, vaporisés à 100° C. durant 1/2 m., lavés, dégommés en silicate de soude à 100° C., à 1° B. (durée 2 m.), lavés et séchés. Deux échantillons, les mieux réussis et les plus conformes sous le rapport de l'impression, ont été lavés dans l'eau distillée froide et enfin bouillante, séchés et analysés.

Les autres essais faits avec quelques autres couleurs ont été exécutés d'une manière identique. Chaque fois on a fait deux analyses et on a pris la moyenne du résultat.

Dans l'échantillon rongé en blanc au stannate (n° 2), on a trouvé 0gr. 2748 Al^2O^3. En comparant ce chiffre avec les résultats d'analyse de l'échantillon de rouge uni (n° 1), on peut tirer la conclusion que 75,5 % d'oxyde d'alumine ont été retenus par la fibre. Comme sur ces échantillons il y avait de petits endroits à l'envers qui sont restés non rongés, ces essais ont été répétés plus tard. Les échantillons ont été *foulardés* avec une préparation représentant la composition du blanc rongeant à la soude caustique et au silicate de soude (3). Les échantillons ont été traités de la même manière décrite précédemment. La dose d'alumine Al^2O^3 a été

(1) Voici les exemples de quelques échantillons de silicates de soude du commerce :

	Na^2O %	SiO^2 %	H^2O %
1	7,66	24	68,34
2	7,02	24.82	64,16
3	7,64	26.91	65,4

(2) Le bain de silicate de soude exerce aussi une action dégraissante sur le rouge lui-même, qui devient moins gras.

(1) Les analyses ont été exécutées par mon collègue, M. Boris Solonina ; je l'en remercie sincèrement.

(2) La composition de ce blanc se rapproche de celle que j'ai déjà indiquée (*Revue gén. des mat. col.*, t. II, p. 8).

(3) La composition de cette couleur s'est rapprochée de la couleur que nous avons citée précédemment, mais elle ne renferme pas de sel d'étain et la proportion d'épaississant a été réduite.

trouvée dans ce cas : 0,2371. Ce nombre indique que 34,9 % Al^2O^3 relativement au rouge uni) sont enlevés du tissu. Il résulte de ces essais que l'alumine ne disparaît pas entièrement du tissu dans le procédé alcalin, mais une certaine partie, probablement plus ou moins grande selon l'alcalinité du rongeant, est retenue aux endroits rongés. A cet égard, le procédé alcalin est analogue à celui à la cuve décolorante. Dans ce dernier procédé, d'après les analyses faites par Astafieff (1), sur les endroits rongés il reste environ 44 % Al^2O^3. On peut croire que le mordant d'étain ne s'enlève pas entièrement dans le dégommage. Dans les échantillons rongés en blanc (n° 2, n° 3), on dose la chaux dans le but de savoir si ce composant de la laque rouge turc s'enlève au rongeage d'après la méthode alcaline.

Les analyses du tissu rongé en blanc ont donné les résultats suivants :

Échantillons.	CaO.
N° 2.....	0gr,1468
N° 3.....	0gr,0998

Ces chiffres (2), comparés aux résultats d'analyse d'échantillon de rouge non rongé qui renferment 0,0802 de CaO, permettent de conclure que la chaux ne s'enlève pas des endroits rongés. Au contraire, les chiffres des analyses indiquent qu'il y a augmentation de la chaux. Ce résultat concorde avec les observations indiquées au lavage et on est porté à croire, d'après les analyses, que les produits colorés, qui s'enlèvent très difficilement des endroits rongés et dont les traces colorent toujours un peu les blancs, sont bien des alizarates calcaires.

Après avoir établi que les oxydes que renferme la laque rouge turc ne s'enlèvent pas entièrement des fibres dans le dégommage, il reste à examiner l'influence des autres oxydes, introduits dans la composition des rongeants, tels que : oxyde d'étain, oxyde de zinc. Vu la possibilité de fixer quelques mordants alcalins par un court vaporisage suivi d'un lavage à grande eau ou à l'eau bouillante, on peut croire que les oxydes mentionnés ci-dessus se fixent en plus ou moins grande quantité sur ces endroits rongés. Pour déterminer d'une façon précise ce point, on a dosé l'oxyde d'étain dans l'échantillon n° 2, rongé en blanc avec la couleur au stannite de soude. L'analyse a donné, pour SnO, 0,3873. En comparant avec l'oxyde d'étain trouvé dans l'échantillon rouge (0,0176 gr.) on peut en conclure que le rongeage augmente la proportion d'oxyde d'étain aux endroits rongés. L'analyse qualitative relativement à l'oxyde de zinc montre également que ce corps se fixe sur les surfaces rongées (1). Ces faits permettent d'expliquer l'influence de ces oxydes sur l'amélioration du blanc de la manière suivante : en se fixant aux endroits rongés, les oxydes agissent physiquement et leur coloration blanche ajoute à la pureté du blanc.

Cependant l'action des oxydes métalliques dans le rongeage ne se restreint pas à cette influence, et il faut signaler quelques observations pratiques concernant ce sujet. C'est que les dessins, rongés sur rouge bleuâtre avec des couleurs renfermant des oxydes (le jaune, le blanc au stannite et au zincate de soude) se nettoient, dans le bain de dégommage, plus facilement que ceux obtenus avec les couleurs ne renfermant pas d'oxydes (blanc à la soude caustique et silicate de soude). En parlant du lavage, j'ai dit que les couleurs qui le subissent avant le dégommage se nettoient plus difficilement et sont en général moins pures que quand on les dégomme sans lavage préalable. La différence entre ces deux manières de traiter les pièces est plus grande avec les dessins dont la couleur ne renferme pas d'oxydes, par exemple le blanc à la soude caustique et au silicate de soude.

Les expériences comparatives faites, d'un côté, avec les couleurs renfermant lesdits oxydes : blanc au zincate de soude et au stannite de soude et jaune ; de l'autre côté, blanc sans addition de ces oxydes, confirment cette observation. Un rouge bleuâtre a été imprimé, vaporisé et divisé en deux parties ; l'une a été séchée et dégommée en silicate de soude à 3 % (40° B.), l'autre lavée à l'eau ordinaire et dégommée dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Sur l'une et l'autre partie du tissu, on a observé une différence entre les couleurs : les endroits rongés avec le blanc sans addition d'oxydes sont moins purs que ceux obtenus avec les rongeants additionnés d'oxydes. Sur la deuxième partie, toutes les couleurs sont colorées plus fortement que sur la première, mais les dessins faits avec le blanc à la soude caustique et au silicate de soude présentent une augmentation dans l'intensité de leur coloration plus grande que celles des dessins obtenus avec les autres rongeants. Des parties de tissu, dont l'une est lavée à l'eau distillée et dégommée et la deuxième lavée avant le dégommage avec de l'eau ordinaire, donnent une différence analogue. Si on admet que l'influence du lavage sur les couleurs réside dans l'action de la chaux par suite de la formation d'alizarates de chaux, les faits indiqués font voir que les oxydes métalliques introduits dans les rongeants affaiblissent cette influence, en empêchant la forma-

(1) *Journal de la Société Impériale technique russe*, 1892, juillet-août, p. 161.

(2) La différence assez grande entre les proportions de chaux dans les échantillons n° 2 et n° 3 peut s'expliquer parce que les échantillons n'ont pas été traités en même temps par l'eau, par conséquent les conditions du lavage sous le rapport de la composition de l'eau ne sont pas les mêmes. J'ajouterai que ces échantillons ont été lavés à l'eau ordinaire avant le dégommage, selon les conditions ordinaires du traitement.

(1) La détermination quantitative de ZnO n'est pas terminée ; nous donnerons ces chiffres ultérieurement.

tion, à ce qu'il semble, des produits colorés, difficiles à enlever des endroits rongés.

Il a été mentionné que les oxydes de plomb et de zinc des couleurs rongeantes donnent naissance aux alizarates peu solubles de ces oxydes sur les surfaces rongées. On peut croire que les oxydes susdits, étant introduits dans les rongeants, forment les alizarates complexes qui retiennent les matières colorantes moins énergiquement et qui l'éliminent sous l'influence du bain de silicate de soude plus facilement des endroits rongés que ceux formés en l'absence des oxydes nommés.

Quant au blanc au stannite de soude, j'ai déjà indiqué son action particulière pour l'amélioration du blanc, qui est le plus pur après dégommage dans les différentes conditions. Cette action du stannite fut d'abord expliquée par les propriétés réductrices de ce corps qui comme on le sait, est un réducteur énergique, capable de réduire l'alizarine en oxyanthraquinone, qui ne possède pas de pouvoir tinctorial. Mais comme l'expérience l'indique, cette réduction ne réussit pas dans les conditions du procédé alcalin. Le stannite de soude ne dépose pas, sur les endroits rongés, la totalité de l'oxyde d'étain que renferme le rongeant ; une certaine partie de la combinaison d'étain s'enlève lors du dégommage. L'action favorable du stannite de soude s'explique peut-être par la formation d'un alizarate composé, très soluble, qui s'enlève facilement des dessins rongés.

Cette digression sur le rôle d'oxydes métalliques dans le rongeage étant terminée, nous revenons à l'examen de l'action du bain de silicate de soude sur les couleurs. Il était intéressant de constater si le bain du silicate de soude produit seulement les effets déjà indiqués ou si le dégommage donne lieu à quelques autres réactions comme la formation, avec les oxydes, de silicates se fixant sur le tissu.

En ce qui concerne ce dernier point, on pourrait, en tenant compte de ce fait que quelques oxydes métalliques se combinent au silicate de soude avec formation de silicates, croire que dans le dégommage au silicate de soude il se produit des silicates. Pour justifier cette façon de voir, des essais furent entrepris avec le jaune rongeant. Les échantillons imprimés ont été traités de la manière décrite plus haut. On a fait deux séries, la première a été rongée avec le jaune additionné de silicate de soude, la deuxième sans addition de silicate (1).

(1) Voici la recette du jaune :

Dextrine	0lit,75
Eau	0lit,75
Soude caustique sèche	125gr
NaHO à 50° B.	1lit,5
Précipité d'hydrate de plomb.	2450gr
Glycérine	0lit,28
Glucose à 32° B.	0lit,25

Le jaune au silicate de soude a été composé d'une manière analogue, mais une certaine partie de l'épaississant

Tous les échantillons ont été vaporisés dans des conditions identiques et chaque série d'échantillons a été divisée en deux autres parties, dont la première a été analysée, la deuxième dégommée (1), lavée à l'eau distillée et puis analysée.

Voici les résultats obtenus avec 2000 cent. carrés du tissu :

Couleurs.		Échant. nos	PbO.	SiO^2.
			gr.	gr.
Jaune renfermant du silicate de soude.	Vaporisé.	4	1,9620	0,6171
	Dégomm.	5	1,2586	1,3523
Jaune sans addition de silicate de soude.	Vaporisé.	6	2,1456	0,0705
	Dégomm.	7	1,3978	1,2689

Ces nombres indiquent que le tissu rongé en jaune traité par le silicate absorbe SiO^2.

Pour s'assurer si cette augmentation de SiO^2 sur le tissu dépend, dans ces essais, de la présence de l'oxyde de plomb ou si elle se produit aussi sur du tissu rongé avec une couleur exempte d'oxydes métalliques, nous avons plaqué un échantillon rongé avec un rongeant à la soude caustique seule. Une partie de l'échantillon a été analysée après le vaporisage, une autre après le dégommage. Voici les chiffres obtenus avec 2000 cent. carrés de tissu :

Échantillons nos	SiO^2.
8 vaporisé	0gr,0484
9 dégommé	0gr,0984

Ces chiffres montrent que le dégommage au silicate augmente aussi sur le tissu, rongé avec une couleur sans addition d'oxyde, la dose de SiO^2, mais à un degré beaucoup moindre que dans le cas précédent.

J'ai fait alors des expériences parallèles avec les jaunes présentant une différence considérable dans la proportion d'oxyde de plomb, afin de déterminer, jusqu'à un certain point, le rapport existant entre la quantité d'oxyde de plomb déposée sur les fibres et celle dont s'accroît SiO^2. Deux séries d'échantillons ont été préparées. La première a été plaquée avec un fond de couleur jaune renfermant une proportion d'oxyde de plomb un peu plus grande qu'à l'ordinaire. L'autre couleur, qui a servi à imprimer la deuxième série, renfermait environ le tiers de la quantité d'oxyde de plomb de la première couleur. Les échantillons ont été vaporisés et traités dans des conditions identiques. Les résultats des analyses sont les suivants :

2000 cent. car. de tissu rongé et dégommé.

Couleurs.	Échantillons nos	PbO.	SiO^2.
Jaune sans addition de silicate	10 fort	2gr,2054	1gr,2897
	11 faible	0gr,7945	0gr,7873

Si on déduit la quantité de SiO^2 trouvée dans l'échantillon no 9, et qui représente la dose de SiO^2 se fixant sur le tissu, indépendamment de l'in-

et de l'eau a été remplacée par 0lit,75 de silicate de soude à 38° B.

(1) Le bain de dégommage renfermait : 3,25 % de silicate de soude ayant pour composition : 26,91 % SiO^2, 7,61 NaO^2 et 65,04 H^2O.

fluence des oxydes que peut renfermer la couleur d'impression, et si on calcule les rapports moléculaires entre PbO et SiO^2 dans les échantillons n°s 10 et 11, on trouve les rapports suivants :

		PbO.	SiO^2.
Échantillons n^{os}....	10.....	1 :	1,9
	11.....	1 :	3,3

Les rapports moléculaires de PbO et SiO^2 dans les essais précédents n°s 5 et 7, calculés d'une manière analogue, sont :

		PbO.	SiO^2.
Échantillons n^{os}....	5	1 :	3,6
	7.....	1 :	3,1

On voit donc que l'accroissement de SiO^2 sur le tissu rongé, selon les cas, est en rapports variables avec l'oxyde de plomb.

La différence entre les rapports de PbO et SiO^2 dans les échantillons n°s 5 et 7, vaporisés et dégommés dans des conditions identiques, s'explique par la différence dans la composition des couleurs d'impression (1). L'une renfermait du silicate de soude, la deuxième n'en renfermait pas. D'après les faits indiqués, on peut conclure que SiO^2 se dépose en partie sur le tissu lors du vaporisage, si la couleur renferme du silicate de soude. De plus, les analyses ci-dessus permettent de tirer cette conclusion que, pendant le dégommage, il se produit, sur le tissu rongé en jaune, un accroissement de SiO^2 par suite de la formation de silicates avec l'oxyde de plomb, lesquels silicates restent fixés sur le tissu.

Des essais analogues aux précédents furent entrepris avec un tissu rongé en blanc avec des couleurs renfermant des oxydes. Les analyses ont donné les résultats suivants :

2000 centimètres carrés de tissu.

Échant. n^{os}	Les rongeants.		SiO^2.
2.	Blanc au stannite de soude dégommé...		0,8323
12 (2).	Blanc au zincate de soude	vaporisé.	0,1510
13.	sans add. de silicate de soude	dégomm.	0,4648
14.	Blanc au zincate de soude sans addition de silicate	dégommé...	0,4803

En comparant ces chiffres avec ceux de SiO^2 renfermés dans les échantillons n°s 1 et 9 et en comparant les chiffres 12 et 13, on peut conclure que l'accroissement de SiO^2, par suite de la formation de silicates, se produit également sur le tissu renfermant de l'oxyde d'étain et de l'oxyde de zinc.

(1) Les échantillons 5 et 7 sont imprimés avec des couleurs de composition identique sous le rapport de l'oxyde de plomb.

(2) Les analyses 12 et 13 ont été exécutées avec un échantillon de 1000 centimètres carrés, mais les résultats ont été ramenés à une surface de 2000 centimètres carrés.

Tableau groupant les analyses indiquées dans le texte.

2000 centimètres carrés de tissu.

Échant. n^{os}	Couleurs d'impression.		SiO^2.	Al^2O^3.	CaO.	SnO^2.
1 .	Rouge turc uni, non rongé.		0,0101	0,3639	0,0862	0,0176
2...	Blanc rongeant au stannite de soude vaporisé et dégommé.....		0,8323	0,2748	0,1468	0,3873
3 .	Blanc rongeant, sans nuyades, vaporisé et dégommé.		—	0,2371	0,0998	—
					PbO.	SiO^2
4...	Jaune rongeant renfermant de silicate de soude.....	Vaporisé...			1,962	0,6171
5...		Dégommé..			1,2566	1,3523
6...	Jaune rongeant sans addition de silicate.....	Vaporisé...			2,1456	0,0705
7...		Dégommé..			1,3975	1,2059
10...	Jaune rongeant sans addition de silicate. Couleur forte.	Dégommé..			2,3054	1,2597
11...	Jaune rongeant sans addition de silicate. Couleur faible.	Dégommé..			0,7[illegible]45	0,7[illegible]
8...	Blanc à la soude caustique (sans silicate de soude)..	Vaporisé...			—	0,0484
9...		Dégommé..			—	0,0954
12...	Blanc au zincate de soude (sans silicate de soude)..	Vaporisé...			—	0,1510
13...		Dégommé..			—	0,4648
14...	Blanc au zincate de soude (sans silicate)	Dégommé..			—	0,4803

* * *

Les différentes analyses indiquées plus haut font voir que le bain du dégommage au silicate de soude, en enlevant les produits colorés (alizarates), donne naissance en même temps à des silicates métalliques se fixant sur les fibres. Il en résulte qu'à mesure de la marche des pièces imprimées avec des couleurs renfermant des oxydes, le bain perd de l'acide silicique et devient moins riche en ce dernier.

Nous ajouterons que les analyses 4 et 7 et des analyses qualitatives du bain lui-même (1) démontrent que les oxydes qui entrent dans la composition des couleurs d'impression ne se fixent pas entièrement sur les fibres, mais une certaine partie de ces oxydes s'enlève lors du dégommage.

Le bain du dégommage enlève aussi des fibres les matières épaississantes, les parcelles d'indigo et de noir d'aniline qui ne sont pas fixées sur le tissu, ce qui fait qu'au fur et à mesure du passage des pièces, le bain se charge des produits les plus variés.

Après avoir examiné les effets du bain de dégommage au silicate de soude, nous allons décrire l'opération en elle-même, telle qu'elle se fait actuellement en pratique.

Elle s'effectue ordinairement au large dans les cuves du type des cuves à roulettes pour dégommage ou savonnage au large. Le dégommage en boyau ne donne que des résultats insuffisants. Les établissements qui produisent en grande quantité les articles rouge turc rongé ont des cuves en fonte spécialement installées pour le dégommage du rouge. Elles se composent ordinairement de 3 à 4 compartiments munis de roulettes en fer. On place, à la suite de chaque compartiment, une paire de rouleaux exprimeurs pour diminuer le transport du liquide sali d'un compartiment

(1) On a déterminé le zinc.

dans l'autre. Pour que le bain ait une action uniforme sur toutes les parties de la pièce, on a soin qu'il n'y ait pas de plis. Dans ce but, sur les points intermédiaires entre les rouleaux presseurs, on place des tourniquets, et, en avant des rouleaux presseurs, des élargisseurs coniques ou des vis. La cuve est chauffée à la vapeur, à l'aide de tubes en fer perforés, placés dans chaque compartiment. Les tubes doivent être disposés de façon que la distribution de la chaleur soit uniforme dans les différentes parties de chaque compartiment.

Les cuves sont généralement construites pour deux largeurs de tissu qui marchent parallèlement. Dans ces conditions, on arrive à produire, par heure, 45 à 50 pièces de 50 m. Les dimensions des cuves à 3 compartiments sont : longueur, $3^m,50$ à $4^m,50$; hauteur, $1^m,25$ à $1^m,50$; largeur, $1^m,25$. Pour augmenter la production, on fait passer quelquefois deux pièces ensemble envers contre envers; cette manière d'opérer convient au rouge bleuâtre, mais le rouge jaunâtre peut donner facilement des rapplicages.

Examinons maintenant les conditions de température du bain, sa concentration et la durée d'immersion du tissu.

On dégomme ordinairement les rouges bleuâtres à l'ébullition et on a soin que la température ne s'abaisse pas au-dessous de 100° C., tandis que les rouges jaunâtres peuvent être dégommés à une température moins élevée. Cependant, on ne descend pas au-dessous de 90° C., car alors on n'arriverait qu'à un nettoyage insuffisant.

La concentration du bain de dégommage et le temps de passage dépendent de la composition du rouge turc à ronger. Les produits de la décomposition de la laque rouge donnés par un mélange de polyoxyanthraquinones dans lequel l'alizarine prédomine, s'enlèvent plus difficilement des endroits rouges que ceux du rouge jaunâtre obtenus avec les trioxyanthraquinones. Aussi les rouges bleuâtres demandent, pour leur nettoyage, un bain de dégommage plus concentré et une durée d'immersion plus prolongée que les rouges jaunâtres. Dans ce dernier cas, plus le rouge renferme de flavopurpurine, plus faible doit être le bain et plus court le temps de passage. Les couleurs se nettoient plus facilement avec un bain fort et un temps de passage plus prolongé, mais, comme le bain alcalin peut exercer une action nuisible sur le fond rouge, on ne doit pas dépasser une certaine limite. Il est nécessaire de déterminer, pour chaque cas, la concentration du bain pour éviter l'altération du fond rouge, tout en produisant un nettoyage suffisant des couleurs. En ce qui concerne le nettoyage des différents rongeants, le blanc au stannite de soude se laisse nettoyer plus facilement et plus rapidement que les autres couleurs; aussi demande-t-il un bain plus faible, tandis que le jaune demande généralement un bain plus fort pour les raisons que nous avons exposées en parlant du jaune. Vu cette propriété du jaune, dans le dégommage des articles à plusieurs couleurs, on établit quelquefois la concentration du bain de silicate de soude d'après le degré du nettoyage du jaune. Dans le dégommage des dessins plus chargés, qui introduisent dans le bain une quantité plus grande de produits alcalins, on applique ordinairement une concentration un peu plus forte.

Le temps de passage varie, selon les cas, de 1/2 à 2 m. Pour les rouges jaunâtres, on dépasse rarement une durée d'immersion de 1/2 à 1 m. Pour les rouges bleuâtres, on dégomme pendant 1 m. 3/4 à 2 m.

Pour dégommer les rouges aux trioxyanthraquinones, on emploie des bains renfermant de 0,5 à 1,75 % de silicate de soude à 40° B. La concentration du bain de dégommage pour les rouges bleuâtres varie de 3 à 6 % de silicate à 40° B. Dans ce dernier cas, on détermine très souvent la concentration du bain par degrés. Quand on emploie des cuves à la continue (où le tissu à dégommer est soumis à un lavage préalable), on prend des bains marquant de 1° à 1°,5 B.; parfois la concentration atteint 2° B.

On remplit, avec la solution de silicate de soude de la concentration voulue, 1 à 3 compartiments de la cuve, selon le cas. Quelquefois, chaque compartiment possède une concentration différente, le tissu allant du bain le plus concentré au bain le plus faible. Dans quelques cas, il y a avantage à faire passer les pièces, à leur sortie du bain de silicate, dans un bain d'eau bouillante. Cette manière d'opérer fournit de bons résultats sous le rapport du nettoyage des couleurs. Voici des exemples de la composition des bains à dégommer :

Bain pour dégommer le rouge à l'anthrapurpurine (sans jaune ni vert).

Eau	3 500 lit.
Silicate de soude à 40° B...	12 à 15 lit.

Bain à dégommer les rouges bleuâtres. — On met dans chacun des trois compartiments de la cuve :

Eau.....	3 000 lit.
Silicate de soude à 40° B..	70-75 lit.

A mesure que les pièces traversent le bain, on maintient le niveau en ajoutant de la solution de la concentration voulue, après chaque 50-60 pièces.

Si les pièces, avant d'être dégommées, sont lavées, le niveau du liquide ne baisse pas dans la cuve, puisque les pièces y entraînent l'eau du lavage; au contraire, le volume du liquide augmente par suite de la condensation de la vapeur qui chauffe le bain. Dans ce cas, on entretient la force du bain en ajoutant le silicate de soude en solution à 35°-40° B. Le plus souvent, en pratique, on règle la quantité de sili-

cate à ajouter d'après le degré de nettoyage des couleurs et surtout du jaune qui, dans des conditions régulières, doit posséder sur le trimouillé un ton plutôt rosâtre que violet bleuâtre. Pour le dégommage du rouge bleuâtre avec un bain à environ 1° B., on consomme, par pièce, 400-600 gr. de silicate, à 40° B. La consommation totale de silicate pour le dégommage dans les conditions indiquées plus haut est environ de 700 à 780 gr. de silicate à 40° B. par pièce.

A mesure que les pièces circulent, le bain du dégommage se salit et, à un moment donné, cela peut nuire à la beauté du fond rouge, qui se trouve altéré par l'action de l'alcali, surtout avec les rouges jaunâtres, et aussi terni par les matières colorantes enlevées aux endroits rongés ainsi que par les parcelles d'indigo ou de noir d'aniline non fixés. Cet accident se produit quand on dégomme une grande quantité d'articles à plusieurs couleurs. Si le bain est trop chargé d'impuretés, le blanc est moins pur et devient, selon le cas (1), plus jaunâtre ou plus rosâtre. Il faut alors le renouveler. Le renouvellement complet des bains se fait plus ou moins souvent, selon la destination des bains et la nature des dessins traités. On renouvelle le bain faible dont on se sert pour dégommer les rouges jaunâtres après chaque 150-300 pièces. Quant aux bains servant au dégommage des rouges bleuâtres avec lavage préalable, le renouvellement complet s'effectue après 500-800 pièces de 50 mètres. Cependant, comme le premier compartiment se salit plus rapidement, il est nécessaire et parfois indispensable de le renouveler plus souvent que nous l'indiquons, par exemple après 250-300 pièces. (*A suivre.*)

LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

Par M. O. PIEQUET.

DES ROUGES SUR LAINE (*Suite*).

Écarlate de gomme-laque. — On ne fait plus maintenant d'écarlate à la gomme-laque ; nous n'en avons vu teindre qu'en Espagne, à Antequera, pour certains articles spéciaux pour lesquels on exige une grande solidité à l'air. C'est ainsi que l'on teint les *bayetas* ou flanelles très fortes destinées à la confection des rideaux pour devantures de magasins. Ces rideaux reçoivent une impression en noir — encadrements et inscriptions diverses — et il faut une teinture vraiment solide pour résister au soleil brûlant de l'Andalousie, où cet article est très répandu. La cochenille donne une couleur plus brillante que la gomme-laque, mais d'après des essais directs que nous avons faits autrefois sur place, la solidité au soleil est sensiblement inférieure.

Les produits commerciaux dérivés de la gomme-laque naturelle, *laque-dye*, *lake-lake*, etc. n'étaient pas connus au siècle dernier, et on employait la gomme-laque telle qu'elle arrivait de l'Inde.

Hellot donne sur cette teinture les détails suivants :

« La gomme-laque la plus estimée pour la teinture est celle qui est en branches ou en petits bâtons, parce qu'elle est la plus garnie de parties animales. Il faut choisir la plus rouge dans l'intérieur, et la plus approchante du brun noirâtre à l'extérieur. Il paraît, par un examen particulier que M. Geoffroy en fit il y a plusieurs années, que c'est une espèce de ruche ressemblant, en quelque façon, à celle que les abeilles et d'autres insectes ont coutume de faire. Quelques teinturiers l'emploient pulvérisée et enfermée dans un sac de toile, pour teindre les étoffes : mais c'est une mauvaise méthode ; car il passe toujours, au travers des mailles de la toile, quelques portions de la gomme-résine qui se fond dans l'eau bouillante de la chaudière, et qui s'attache au drap, où elle est si adhérente, quand le drap est refroidi, qu'on est obligé de la gratter avec un couteau.

« D'autres la réduisent en poudre ; il la font bouillir dans l'eau, et après qu'elle lui a communiqué toute sa couleur, ils laissent refroidir la liqueur : la partie résineuse se dépose au fond. On décante l'eau colorée, et on la fait évaporer à l'air où souvent elle s'empuantit ; et lorsqu'elle a pris une consistance de cotignat (2) on la met dans des vaisseaux pour la conserver. Sous cette forme, il est assez difficile de déterminer au juste la quantité qu'on en emploie ; c'est ce qui m'a fait chercher le moyen d'avoir cette teinture séparée de sa gomme-résine, sans être obligé de faire évaporer une si grande quantité d'eau pour l'avoir sèche, et la réduire en poudre.

« Je supprime le détail de tous les essais que j'ai faits avec l'eau de chaux affaiblie, avec la décoction du cœur d'agaric, avec la décoction de la racine d'aristoloche, recommandée dans un ancien *codex* de la Faculté de médecine de Paris ; parce que l'eau laisse bien, à la vérité, une partie du teint qu'elle a tiré, sur le filtre de papier où je la mets : mais elle passe encore trop colorée, et il faudrait l'évaporer pour avoir toute la teinture ; c'est cette évaporation que je voulais éviter. Ainsi j'ai eu recours à des racines mucilagineuses qui par elles-mêmes ne donnent point de teinture, mais dont le mucilage retint les parties colorantes, en sorte qu'elles restassent avec lui sur le filtre.

(1) Si on dégomme une grande quantité des rouges jaunâtres imprimés avec des couleurs au stannite de soude, le blanc peut prendre un ton jaunâtre.

(2) Le *cotignat* ou *cotignac* est une sorte de gelée ou de marmelade faite avec des coings. (O. P.)

« La racine de grande consoude est celle qui jusqu'à présent m'a le mieux réussi. Je l'emploie sèche et en poudre grossière, et j'en mets un demi-gros par pinte d'eau que je fais bouillir un grand quart d'heure ; ensuite je la passe par un linge, et je la verse toute chaude sur de la gomme-laque pulvérisée et passée par un tamis de crin. Elle en tire sur-le-champ une belle teinture cramoisie. Je mets le vaisseau digérer pendant douze heures, ayant soin d'agiter sept ou huit fois la gomme qui se tient au fond; ensuite je décante l'eau chargée de la couleur, dans un vase assez grand pour que les trois quarts puissent rester vides, et je le remplis d'eau froide. J'y verse ensuite une très petite quantité d'une forte dissolution d'alun de Rome ; le teint mucilagineux se précipite, et si l'eau qui surnage paraît encore colorée, j'ajoute quelques gouttes de la dissolution d'alun pour achever la précipitation, et ce, jusqu'à ce que l'eau surnageante soit aussi décolorée que de l'eau commune. Quand le mucilage cramoisi s'est bien affaissé au fond du vaisseau, je tire l'eau claire avec un siphon, et je verse le reste sur un filtre, pour achever de l'égoutter ; après quoi je le fais sécher au soleil.

« Si la première eau mucilagineuse n'avait pas tiré tout le teint de la gomme-laque, c'est-à-dire si cette gomme ne reste pas d'une couleur de paille faible, j'en verse de nouvelle toute bouillante, et je répète tout ce que j'ai fait dans la première extraction. De cette manière, je sépare toute la teinture que la gomme-laque peut fournir; et comme je la fais sécher pour la pulvériser ensuite, je sais ce que cette gomme m'en a rendu, et je suis aussi plus sûr des doses que j'emploie dans la teinture des étoffes que ne le sont ceux qui se contentent de l'évaporer en consistance d'extrait, parce que le plus compact sera plus colorant que le plus humide.

« Une laque bien choisie, détachée de ses bâtons, ne donne qu'un peu plus d'un cinquième de son poids de teinture sèche et réduite en poudre ; ainsi, au prix qu'elle vaut à présent, il n'y a pas un avantage aussi grand que bien des gens se l'imaginent à l'employer à la place de la cochenille ; mais on peut, pour rendre la couleur écarlate plus solide qu'elle ne l'est ordinairement, l'employer dans le premier bain ou bouillon, et se servir de cochenille pour la rougie.

« Si l'on veut faire de l'écarlate avec le teint de la gomme-laque, tiré selon ma méthode, et mis en poudre, il y a une précaution à prendre pour le délayer, qui est inutile quand on se sert de cochenille. C'est que si on le mettait comme elle dans l'eau du bain prête à bouillir, il se passerait près de trois quarts d'heure en pure perte de temps pour le teinturier, avant qu'il fût entièrement dissous. Pour aller plus vite, je mets la dose de cette teinture sèche, que j'ai dessein d'employer, dans un grand vaisseau de faïence ou d'étain fin; je verse dessus de l'eau chaude, et lorsqu'elle est bien humectée, j'y ajoute la dose nécessaire de composition pour l'écarlate, agitant le mélange avec un pilon de verre. Cette poudre, qui était d'un pourpre sale et foncé, prend, en se dissolvant, un rouge couleur de feu extrêmement vif. Je verse la solution dans le bain, où j'ai mis précédemment le cristal de tartre ; et aussitôt que l'eau de ce bain commence à bouillir, j'y fais plonger le drap, le faisant tourner et retourner, selon l'art du teinturier. Tout le reste de l'opération n'a rien de différent de celle qui donne l'écarlate par la cochenille. Je crois avoir observé seulement que l'extrait de gomme-laque, préparé selon ma méthode, fournit environ un neuvième de teinture de plus que la cochenille, au moins plus que celle dont je me suis servi pour faire cette comparaison.

« Si l'on substitue au cristal de tartre et à la composition quelque sel alcali fixe, ou de l'eau de chaux, le rouge vif de la gomme-laque se convertit en couleur de lie de vin ; ainsi cette teinture ne se rose pas si facilement que le teint de la cochenille.

« Si, à la place de ces altérants, on emploie le sel ammoniac seul, on a des couleurs de cannelle ou de marron clair, selon qu'il y a plus ou moins de ce sel.

« J'ai fait encore sur cette drogue une vingtaine d'autres expériences que je ne rapporte point ici parce qu'elles ne m'ont donné que des couleurs fort communes, et qu'on peut avoir plus aisément avec des ingrédients de bas prix; et comme le but de mes essais était d'embellir la couleur rouge de la laque, qui est principalement ce qu'on doit chercher, je crois qu'on doit s'en tenir à ce que j'ai dit de la manière d'extraire ses parties colorantes; parce que plus on aura d'ingrédients pour faire une couleur telle que l'écarlate, plus son prix diminuera. Au reste, toutes ces expériences, faites tant sur la cochenille que sur la laque et sur d'autres drogues, qui paraissent inutiles au teinturier, ne le sont pas pour un physicien qui chercherait la cause de ces changements dans les couleurs matérielles ; et le peu que j'en ai dit suffit pour faire voir que cette matière est une des plus fécondes qu'on puisse traiter.

« *Note.* — On peut extraire les parties colorantes de la gomme-laque par l'eau simple de rivière sans aucune addition, en faisant chauffer cette eau un peu plus que tiède, et mettant la laque pulvérisée dans un sac de grosse étoffe de laine qu'un homme pétrit dans la chaudière avec ses pieds. Le teinturier intelligent saura bien profiter de cette note. »

Rouge de garance. — Ce rouge a toujours été considéré, à juste titre, comme le type de la couleur solide par excellence, aussi bien sur laine que sur coton. Les procédés de teinture de la laine en garance n'ont pas subi, depuis plusieurs siècles, de modifications essentielles :

comme dans tous les genres de teinture, les détails varient d'un atelier à l'autre, mais jusqu'à ces dernières années, où la garance a été remplacée totalement ou partiellement par l'alizarine artificielle, on suivait à peu de chose près les indications données par Hellot.

« Pour teindre en rouge de garance, dit-il, le bouillon est, à peu près, le même que pour le kermès; on le fait toujours avec l'alun et le tartre. Les teinturiers ne sont pas extrêmement d'accord sur les proportions ; pour moi, je pense que la meilleure est de mettre cinq onces (155 gr.) d'alun et une once (31 gr.) de tartre rouge par chaque livre de laine filée; je mets aussi environ un douzième d'eau sure dans le bain du bouillon, et j'y fais bouillir la laine pendant deux bonnes heures. Si c'est de la laine filée, je la laisse bien humectée de la dissolution de ces sels pendant sept ou huit jours; et si c'est du drap, je l'achève le quatrième jour. Pour teindre cette laine, je prépare un bain frais, et lorsque l'eau est chaude à pouvoir y souffrir encore la main, j'y jette une demi-livre de la plus belle garance-grappe pour chaque livre de laine, et j'ai soin de la faire bien pallier et mêler dans la chaudière avant que d'y mettre la laine, que j'y tiens pendant une heure sans faire bouillir le bain, parce que la couleur serait terne. Mais pour mieux assurer la teinture, on peut le faire bouillir sur la fin de l'opération, pendant quatre à cinq minutes seulement, car plus on fait bouillir la garance, plus le rouge qu'elle donne est terne et briqueté.

« Si l'on voulait avoir des séries de nuances, on s'y prendrait comme je l'ai enseigné pour les autres couleurs ; mais ces nuances ne sont guère d'usage, parce que la couleur n'en est pas trop belle. On n'a besoin de ces nuances dégradées que dans les couleurs formées du mélange de plusieurs autres, et il y en a un nombre fort considérable auxquelles on doit donner dans le bon teint un fond ou pied de garance.

« Quand on a plusieurs pièces de drap à teindre à la fois en rouge de garance, l'opération est la même; il n'y a qu'à augmenter la dose de tous les ingrédients dans la proportion que je viens d'indiquer : bien entendu toutefois que, dans les opérations qui se font en petit, il faut toujours un peu plus forcer d'ingrédient que dans celles qui se font en grand ; ce qui se doit entendre non seulement du rouge de garance, mais de toutes les autres couleurs.

« Ces rouges ne sont jamais beaux comme ceux du kermès, et beaucoup moins que ceux de la laque ou de la cochenille; mais ils coûtent peu, et par conséquent on s'en sert pour les étoffes communes, dont le bas prix ne pourrait pas supporter celui d'une teinture plus chère. La plupart des rouges de l'infanterie et de la cavalerie sont ordinairement des rouges de garance qu'on rose quelquefois avec l'orseille ou le brésil, quoique drogues de faux teint, pour les rendre plus beaux et plus veloutés, parce qu'on ne pourrait leur procurer cette perfection avec la cochenille sans en augmenter beaucoup le prix.

« J'ai déjà dit que la garance qu'on applique sur les étoffes, sans les avoir préparées à la recevoir par le bouillon d'alun et de tartre, lui donne, à la vérité, sa couleur rouge, mais mal unie et sans aucune solidité; ce sont donc les sels qui en assurent la teinture, ce qui est commun à toutes les autres couleurs, rouge ou jaune, qui ne peuvent se faire sans bouillon. La question est de savoir si c'est simplement en dérochant, pour ainsi dire, les pores de la laine, c'est-à-dire en ôtant les restes de la transpiration grasse ou huileuse du mouton, qu'on les prépare à recevoir plus immédiatement les parties colorantes; ou bien, si une portion de ces sels, surtout de celui des deux qui ne peut être emporté même par l'eau tiède, y reste pour happer, saisir et mastiquer l'atome colorant, ouvert ou dilaté par la chaleur de l'eau pour le recevoir, et contracté ensuite par le froid pour le retenir. Pour déterminer ceux qui seraient de la première opinion à l'abandonner, il n'y a qu'à substituer à l'alun et au tartre quelque sel alcali, comme potasse, lessive clarifiée de cendres de chêne, ou autre sel lixiviel pur, mis en proportion convenable pour ne pas dissoudre la laine, et ensuite passer l'étoffe dans un bain de garance, cette étoffe en sortira colorée; mais cette couleur n'aura aucune solidité; la seule eau bouillante en emportera avec le temps plus des trois quarts. Or on ne peut pas dire qu'un sel alcali fixe soit incapable de dérocher les pores de la laine de leur suint ou graisse de mouton, puisque les sels lixiviels sont employés avec succès dans plusieurs cas où il s'agit d'ôter à une étoffe, de quelque genre qu'elle soit, la graisse que l'eau seule n'enlèverait pas. On sait très bien qu'avec ces graisses, étrangères à l'étoffe, et le sel alcali, il se fait une espèce de savon, que l'eau emporte ensuite aisément.

« De plus, prenez un morceau d'étoffe teinte en rouge de garance, selon la méthode ordinaire ; faites-le bouillir quelque temps dans la solution d'un sel alcali fixe mis en petite dose, vous détruirez aussi la couleur, parce que l'alcali fixe attaquant les petits atomes de cristal de tartre ou de tartre cru qui tapissent les pores des fibres de la laine, il s'en fait un tartre soluble que l'eau dissout, comme on le sait, très aisément, et par conséquent, les pores s'étant ouverts dans l'eau chaude de l'expérience, l'atome colorant en est sorti avec l'atome salin qui le mastiquait. Cette étoffe étant lavée dans de l'eau, on voit le surplus de la couleur rouge s'y délayer, et elle reste d'une couleur demi-fauve ou sale. Si, au lieu de ce sel alcali, on se sert de savon, qui est un sel alcali mitigé par l'huile, et qu'on y fasse bouillir pendant quelques minutes un autre morceau de drap teint aussi en rouge de garance, ce rouge en devient plus beau, parce que l'alcali qui, dans le savon, est enve-

loppé d'huile, n'a pu attaquer le sel acide végétal, et que l'ébullition n'a fait qu'enlever les particules colorantes mal enchâssées; et leur nombre diminuant, ce qui en reste doit paraître moins chargé ou plus clair.

« Je dirai encore, pour surcroît de preuve de l'existence actuelle des sels dans les pores de la laine préparée par le bouillon, avant que d'être teinte avec la garance, que le plus ou le moins de tartre donne des variétés infinies, non seulement de nuances, mais même de couleurs avec cette seule racine; car si l'on diminue la dose de l'alun et qu'on augmente celle du tartre, on a un rouge cannelle; et même, si l'on ne met dans le bouillon que du tartre seul, on perd le rouge et l'on n'a que du cannelle foncé ou couleur de fauve ou de racine, mais de très bon teint; parce que le tartre cru, qui est un tel acide, a tellement dissout la partie qui aurait coloré en rouge, qu'il n'en est resté qu'une très petite quantité avec les fibres purement ligneuses de la racine, laquelle, comme toute autre racine commune, ne donne alors qu'une couleur fauve plus ou moins foncée, selon la quantité qu'on en emploie. J'ai déjà prouvé que l'acide, qui rend les rouges plus vifs, les dissout si l'on en met trop, et les divise en des particules d'une si grande ténuité, qu'elles échappent à la vue.

« Si au lieu de tartre, qui est un sel dur, on emploie dans le bouillon, avec l'alun, un sel aisément soluble, le salpêtre, par exemple, pour préparer l'étoffe à recevoir la teinture de la garance, la plus grande partie de son rouge devient inutile : il disparaît, ou ne s'applique pas, et l'on n'a qu'un cannelle, à la vérité fort vif, mais qui ne résiste pas suffisamment aux épreuves, parce que les deux sels qui ont été mis dans le bouillon ne sont pas de la dureté du tartre (1).

« Les alcalis volatils urineux, qui développent de certaines plantes telles que la pérelle, l'orseille des Canaries, et d'autres mousses ou lichens, un rouge qu'on n'y aurait pas soupçonné auparavant, développent aussi le rouge de la racine de garance; mais en même temps, ils lui communiquent leur volatilité, de telle sorte que lorsque j'ai voulu employer cette garance, que j'avais préparée comme on prépare l'orseille, avec de l'urine fermentée et de la chaux vive, je n'ai eu que des couleurs de noisette plus ou moins claires, mais qui sont cependant solides, parce qu'il n'était entré dans le bain que la petite portion de volatil urineux qui humectait la garance; que l'ébullition a suffi pour la faire évaporer, et que d'ailleurs, le drap était suffisamment garni des sels du bouillon fait à l'ordinaire pour retenir les parties colorantes que j'employais pour le teindre.

« Lorsqu'on applique un rouge pur, celui de la cochenille, par exemple, sur un drap précédemment teint en bleu, et ensuite préparé par le bouillon de tartre et d'alun, pour recevoir et retenir ce rouge, on a un pourpre ou un violet, à proportion de la quantité de bleu ou de la quantité de ce rouge pur. Le rouge de la garance ne fait pas le même effet, parce que ce n'est pas un rouge pur comme celui de la cochenille; ainsi que je l'ai dit plus haut, il est altéré par le fauve, couleur propre aux fibres ligneuses de sa racine, comme aux fibres ligneuses de toute autre racine ordinaire; ce rouge, sali par le fauve, fait sur le bleu une couleur de marron plus ou moins foncée, selon l'intensité du bleu appliqué en premier. Si l'on veut que cette couleur de marron ait un reflet pourpré, il faut nécessairement y employer un peu de cochenille pour le bon teint.

« C'est pour éviter ce fauve de la racine que les teinturiers, qui font les plus beaux rouges de garance, ont grand soin de n'employer le bain de teinture qu'un peu plus que tiède et de retirer l'étoffe une minute ou deux après qu'il a commencé à bouillir, car, si elle bout davantage, la garance ternit considérablement, parce qu'alors la chaleur de l'eau est assez forte pour que les particules qui colorent en fauve se détachent et s'appliquent avec les particules rouges. On éviterait cet inconvénient si, tandis que la racine de garance est fraîche, on pouvait trouver le moyen de séparer aisément du reste de cette racine le cercle rouge qui est au-dessous de sa pellicule brune, et qui entoure la moelle du milieu. Mais ce travail augmenterait le prix de cet ingrédient, et, comme ce qu'on en séparerait ainsi avec beaucoup de patience ne donnerait jamais un rouge aussi beau que celui de la cochenille, il paraît assez inutile de l'essayer en grand. Tout au plus pourrait-on le tenter pour teindre en rouge les cotons, dont le prix pourrait supporter les frais de cette préparation.

« La garance étant, de toutes les matières qui servent à teindre en rouge de bon teint, celle qui est à meilleur marché, on s'en sert pour la mêler avec les autres et diminuer par là le prix de ces couleurs. C'est avec la garance et le kermès qu'on fait l'*écarlate mi-graine*, et avec la garance et la cochenille qu'on fait le *demi-écarlate ordinaire* et le *demi-cramoisi*.

« Je finirai ce chapitre par une expérience qui m'a donné un pourpre assez beau, sans employer de cochenille et sans que le drap eût été précédemment teint en bleu. J'ai fait bouillir un morceau de drap pesant une demi-once (15 gr.) avec dix grains (0 gr. 53) d'alun de Rome, et six grains (0 gr. 32) de cristal de tartre. Au bout d'une demi-heure, je l'ai retiré, exprimé et laissé refroidir; puis j'ai ajouté au même bain 24 grains (1 gr. 27) de garance-grappe; après qu'elle a eu fourni son teint à cette eau encore empreinte des sels, j'y ai fait tomber 20 gouttes d'une dissolution de bis-

(1) Il est bien entendu que nous laissons à Hellot toutes ces explications bizarres : nous croyons pourtant qu'elles ne sont pas dépourvues d'intérêt pour le lecteur, quand ce ne serait qu'à cause de leur étrangeté. (O. P.)

muth, faite dans parties égales d'eau et d'esprit de nitre, puis j'y ai replongé le drap. Au bout d'une demi-heure, je l'ai retiré, exprimé et lavé. Il était d'un cramoisi presque aussi beau que s'il eût été fait avec la cochenille, et même il avait assez de fond pour rester en cet état. Cependant, pour savoir quelle serait la différence en augmentant la teinte, je l'ai replongé dans le même bain; j'ai continué de le faire bouillir encore un quart d'heure, et je l'ai eu d'un pourpre assez vif. Ce pourpre, éprouvé par le débouilli de l'alun, s'avive et s'embellit, et, à celui du savon, il reste d'un beaucoup plus beau rouge que les rouges ordinaires de garance.

« Si je garde pendant plusieurs jours le drap humecté de son bouillon de tartre et d'alun, qu'ensuite je le teigne dans un bain neuf de garance, simple et sans sels, selon la méthode ordinaire, jusqu'à ce qu'il ait pris une couleur de cannelle vive, puis que j'ajoute à ce bain de la même dissolution de bismuth, je n'aurai qu'une couleur de marron, et point de pourpre, ce qui fait voir combien il faut être exact en décrivant les procédés de teinture, et que c'est par ce défaut d'exactitude que tous les livres qu'on a publiés sur cet art ont été jusqu'à présent inutiles, parce qu'on a négligé d'indiquer les circonstances nécessaires à la réussite de la couleur qu'on y cherche.

« Dans cette seconde expérience, le drap a trop pris de sels d'abord : ils ont séjourné trop longtemps dessus, et dans le bain de la teinture il n'y en avait pas. Ce manque d'alun a fait que le pourpre n'a pu paraître, parce que la terre blanche de ce sel n'a pu se précipiter avec les parties dissoutes du bismuth, qui porlent avec elles la partie bleue du *smalt*, que l'on rencontre toujours dans la mine de bismuth, et dont vraisemblablement une portion s'unit avec ce semi-métal dans la fonte. Cette précipitation mutuelle se fait dans cette opération de teinture à l'aide des parties astringentes des fibres ligneuses de la racine de garance. »

L'orseille, le santal et les bois rouges en général, ne servaient que dans la teinture en petit teint, et leur usage était interdit aux teinturiers du « grand et bon teint » ; il paraît cependant que ces derniers employaient ces colorants en mélange avec ceux dont nous venons de nous occuper ; ils diminuaient en même temps le prix de revient et la solidité de la couleur. Hellot, qui a soin d'ailleurs de recommander l'essai préalable de sa méthode, assure qu'en ajoutant à l'orseille divers produits, parmi lesquels il cite en première ligne la composition d'étain, on obtient des nuances qui résistent « presque autant à l'action de l'air et du débouilli que celles qui se font ordinairement avec la cochenille et la garance ».

Tout en recommandant d'essayer ces procédés, Hellot essaye ceux qui lui parviennent, en particulier, sur la manière de teindre en nuances solides avec les bois rouges. « On dit (1) que les teinturiers d'Amboise ont une méthode pour assurer la couleur du brésil. Après que leurs pinchinats, rougis légèrement par la garance, ont été passés dans un bain de gaude, et par conséquent bouillis deux fois en alun et tartre, ils mettent sur le jus de brésil une suffisante quantité d'arsenic et de cendres gravelées, et l'on ajoute qu'alors cette couleur résiste aux épreuves. J'ai essayé ce procédé, mais il ne m'a pas réussi. »

Parmi les produits servant à teindre la laine en rouge, il en était autrefois un assez curieux : nous voulons parler de la *teinture de bourre* ou *poil de chèvre garancé*. C'était en réalité une sorte d'extrait ou plutôt de laque de garance, la bourre ou le poil de chèvre ne servant que de véhicule à la matière colorante.

Admise d'abord dans le bon teint, elle fut restreinte au petit teint dans le nouveau règlement de 1737. Comme par ce même règlement on défendait aux teinturiers du petit teint d'employer la garance, et même d'en avoir chez eux, on déclara qu'il ne serait permis qu'aux teinturiers du bon teint de garancer la bourre, et à ceux du petit teint de la fondre et de l'employer.

Le principe de la préparation et de l'emploi du poil de chèvre garancé est fort simple : par une suite de mordançages et de teintures, on accumule la matière colorante de la garance ; en dissolvant dans une lessive bouillante la fibre animale, la couleur est mise en liberté et se dissout.

Hellot donne de compendieux détails sur la préparation, la fonte et l'emploi de la teinture de bourre ; ils n'ont plus qu'un intérêt rétrospectif, et nous en donnons simplement le résumé. On prenait quatre livres de bourre ou de poil de chèvre, que l'on mordançait avec quatre livres d'alun de roche, deux livres de tartre rouge et une livre de garance. On donnait, après repos, deux teintures consécutives : la première avec huit livres de garance, et la seconde avec quatre livres ; la bourre, ainsi chargée de la teinture de treize livres de garance, était lavée et séchée. Disons en passant que le bain qui avait servi était loin d'être épuisé, et pouvait être encore employé pour des couleurs tabac, cannelle, etc.

Le poil de chèvre garancé se présentait sous une couleur d'un grenat presque noir ; on le *fondait* au moyen d'une lessive bouillante de cendres gravelées ou carbonate de potasse, contenant en sel sec environ les trois quarts du poids de la bourre traitée. Hellot recommande d'additionner le bain d'urine putréfiée, et de teindre avec un peu d'alun. Le *nacarat de bourre* se préparait en teignant dans ce bain de la laine préalablement teinte en jaune avec la gaude.

Les couleurs obtenues avec la bourre n'avaient qu'une solidité très relative ; nous pen-

(1) Hellot, *L'art de la teinture*, p. 603.

sons que l'on aurait pu y remédier en changeant la réaction du bain de teinture par l'addition d'un acide tel que l'acide oxalique, capable de dissoudre la laque formée, mais il ne nous semble pas que de pareils essais aient été faits. Ici comme dans beaucoup d'autres cas, les explications données par Hellot nous paraissent intéressantes ; elles nous montrent que le savant académicien n'était jamais à court d'arguments. Voici ce qu'il appelle *théorie de la fonte de bourre* :

« La raison pourquoi d'un ingrédient, tel que la racine de garance, on tire des couleurs aussi peu solides que celles que donne la fonte de bourre, n'est pas difficile à trouver. Dans la première opération du garançage de la bourre, on a assuré, par le bouillon d'alun et de tartre, le rouge de la garance sur ce poil, autant qu'il était possible : mais comme on le surcharge de cette couleur, il est aisé de concevoir que les atomes colorants superflus, n'étant appliqués que sur ceux qui remplissent déjà les pores de ce poil, il n'y a que les premiers qui soient réellement retenus dans ces pores, et qui soient mastiqués par les sels. Ce poil ainsi rougi par la garance, jusqu'à devenir presque noir, perdrait beaucoup de l'intensité de cette couleur, si on le faisait bouillir dans quelque liqueur, ne fût-ce que de l'eau simple ; mais on ajoute à cette eau de la cendre gravelée à pareil poids que la bourre déjà teinte qu'on y veut fondre ; par conséquent on fait une lessive de sel alcali fixe très forte. J'ai déjà dit, dans un autre endroit du traité précédent, que les lessives alcalines, fort chargées, détruisaient le tissu naturel de presque toutes les matières animales, ainsi que des gommes et des résines ; en un mot, que le sel alcali est leur dissolvant. Dans l'opération présente, la lessive des cendres gravelées est fort concentrée, fort âcre ; et par conséquent elle est en état de fondre la bourre qui, comme on le sait, est le poil d'un animal : aussi le fait-elle très promptement et avec une fermentation vive, aisée à reconnaître par l'élévation prompte et violente du bouillon. Par conséquent elle détruit la *tissure* naturelle de chacun de ces poils ; et les parois des pores étant en même temps rompues et réduites en parties insensibles, ces parois n'ont plus ni consistance ni ressort pour retenir les sels et les particules colorantes qui leur étaient adhérents. Donc les particules animales du poil, les parties colorantes de la garance, les parties salines du bouillon, et les sels alcalis de la cendre gravelée, se trouvent confondus et forment un mélange nouveau, qui ne peut plus fournir de teinture solide, parce que de toutes ces parties salines mélangées il ne se peut plus former une quantité suffisante de sels capables de se cristalliser, et de donner des molécules résistantes à l'eau froide et aux rayons du soleil ; en un mot, il ne peut s'y former de tartre vitriolé, parce que le sel alcali s'y trouve en trop grande abondance.

« Pour aviver la teinture obscure et surchargée de la garance appliquée d'abord sur la bourre, et depuis confondue par la fonte de ce poil dans le mélange dont il vient d'être parlé, on ajoute de l'urine fermentée en quantité considérable : ainsi, c'est encore une matière de plus pour ôter toute espérance de cristallisation : par conséquent, il est déjà clair que toute laine, non préparée par d'autres sels, qu'on trempera dans un bain tellement composé, ne peut s'y enduire que d'une couleur superficielle, qui ne trouve point de pores préparés, ni rien de salin dans ces pores qui puisse en mastiquer les atomes colorants ; il s'ensuit que cette teinture doit abandonner son sujet au moindre effort, de quelque nature qu'il soit, et de quelque part qu'il vienne.

« Mais une laine préparée par le bouillon de tartre et d'alun ne prend pas dans le bain de la fonte de bourre une couleur plus solide qu'une laine non préparée par ces sels. Cette singularité, qui n'est pas sans cause, n'est pas non plus sans explication : c'est qu'un bain, dans lequel il se trouve en abondance des alcalis fixes, attaque le tartre resté du bouillon précédent dans les pores de la laine. Ce tartre change de nature ; et de difficile à fondre qu'il était auparavant, il devient un tartre soluble et se dissout aisément même dans l'eau froide.

« On dira peut-être qu'il était resté des particules d'alun dans les pores de la laine préparée ; que de ces particules d'alun, et du morceau de ce même sel qu'on met dans le bain rougi par la fonte de bourre, il doit se former, avec le sel alcali de la cendre gravelée, un tartre vitriolé qui devrait assurer la teinture selon mes principes (1). Je puis répondre : 1° qu'outre que l'urine empêche la combinaison des deux sels, nécessaire pour la formation du tartre vitriolé, quand même cet empêchement n'existerait pas, la quantité qui se formerait de ce sel, que j'ai nommé *dur* dans un autre endroit, ne serait pas suffisante pour mastiquer tous les pores de la laine, et les mettre en état de recevoir et retenir les atomes colorants. De plus, l'âcreté des sels alcalis du bain, qui a été capable de dissoudre entièrement la bourre pendant une longue et forte ébullition, serait encore en état de dissoudre la laine qu'on y trempe, si on l'y faisait bouillir comme la bourre. Mais quoiqu'on ne donne pas au bain le degré de chaleur qui serait nécessaire pour cette destruction totale, il est aisé de concevoir que, si la somme de l'action détruisante n'est pas la même, au moins il en existe une partie, et, pour ainsi dire, une fraction, qui n'est peut-être qu'un millième de cette somme, mais qui suffit encore pour corroder les parois des pores

(1) On donnait le nom de *tartre vitriolé* au sulfate de potasse. Il s'en forme évidemment dans le cas particulier, mais on ne voit pas en quoi ce sel pourrait avoir une influence quelconque sur la solidité de la teinture. (O. P.)

de la laine, les agrandir exorbitamment, et les mettre par là hors d'état de retenir les atomes qui colorent. Joignez à cela que le poil est fondu dans le bain, et par conséquent mêlé avec les parties colorantes de la garance, en très grande quantité ; que ce sont des parties hétérogènes qui empêchent le contact immédiat de ces mêmes parties colorante , et qu'ainsi tous ces empêchements réunis doivent rendre cette couleur moins solide, moins tenace qu'aucune de celles du petit teint. C'est ce que l'expérience ne prouve que trop, puisqu'il n'y a qu'à plonger un écheveau de laine teint en rouge par la fonte de bourre dans l'eau bouillante, pour la décolorer entièrement. »

Nos lecteurs conviendront avec nous que si les contemporains de l'ingénieux Hellot n'étaient pas pleinement satisfaits, c'est qu'ils étaient vraiment bien difficiles à contenter.

Les couleurs artificielles ont remplacé complètement cette matière colorante, qui n'avait pas, pour justifier son emploi, les mêmes raisons de solidité que la cochenille ou la garance. Nous n'entrerons pas dans le détail des colorants rouges de toutes nuances qui sont actuellement à la disposition du teinturier en laine; c'est par centaines qu'on les compte; mais si la garance, sauf pour quelques rouges militaires, a été complètement remplacée par l'alizarine, la cochenille est encore employée en quantités notables dans la teinture en ponceau riche et en rose, à cause de la solidité particulière des nuances qu'elle permet d'obtenir. Il est à remarquer aussi que la concurrence des couleurs nouvelles a fait baisser considérablement son prix, qui n'est plus aujourd'hui que le quart ou même le cinquième de ce qu'il était il y a trente ans. (*A suivre.*)

REVUE DES JOURNAUX

Méthode pour l'analyse des matières colorantes organiques naturelles et artificielles, par M. le professeur A. G. Rota, de Milan (*Chemiker Zeitung*, t. XXII, p. 437).

La classification des matières colorantes, due entre autres à Witt, Nietzki, Armstrong, permet de reconnaître les rapports qui existent entre la constitution et la couleur de ces intéressants composés, mais elle ne donne pas jusqu'ici de renseignements sur leurs relations au point de vue analytique général; en outre, dans les tables analytiques de Nietzki, Witt, Weingartner, on ne constate pas une tendance à différencier les matières colorantes d'après les groupes chromophores ou salifiables qu'elles renferment, et il n'y est pas suffisamment tenu compte de l'analyse des mélanges de couleurs qui se présente si souvent dans la pratique. Ces considérations ont engagé l'auteur à chercher une méthode plus perfectionnée que celles qui sont connues jusqu'ici, et il a obtenu les meilleurs résultats en étudiant comment les diverses matières colorantes se comportent à la réduction, en particulier avec une solution de $SnCl^2 + HCl$.

Lorsqu'on fait réagir cette solution jusqu'à commencement d'ébullition sur une dissolution fortement étendue (1/10000) de matière colorante, on observe que l'action réductrice s'exerce sur des classes déterminées de composés. Si l'on considère les couleurs comme des dérivés quinoniques en suivant les vues d'Armstrong et de Nietzki, on peut dire que les matières colorantes susceptibles d'être rapportées aux mono et diiminoquinones sont réduites par $SnCl^2$, tandis que celles qu'on obtient au moyen d'une quinone renfermant un groupe de carbone bivalent à la place d'un atome d'oxygène, ne le sont pas dans les mêmes conditions. En exprimant par $O=R=O$ une ortho ou une paraquinone, les matières colorantes dérivées des schémas suivants, comme, par exemple, les couleurs nitrées, nitrosées, azoïques, quinone-iminiques, sont seules réductibles :

$$\underbrace{-O=R=Az-}_{\text{Oximinoquinone.}} \quad \text{ou} \quad \underbrace{-Az=R=Az-}_{\text{Diiminoquinone.}}$$

tandis que les couleurs oxyquinoniques, les dérivés du triphénylméthane ne le sont pas.

$$\underbrace{O=R=C=}_{\text{Oxycarboquinone.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{-Az=R=C=}_{\text{Iminocarboquinone.}}$$

En examinant les solutions réduites par $SnCl^2$, on constate que quelques-unes d'entre elles restent inaltérées par addition de quelques gouttes de $FeCl^3$ ou par agitation à l'air et après neutralisation par KOH, tandis que d'autres régénèrent dans ces conditions les matières colorantes primitives.

Les premières sont les dérivés nitrés, nitrosés et azoïques qui fournissent par réduction des amines stables, les secondes sont des dérivés quinone-iminiques qui donnent des leucos, lesquels se réoxydent facilement.

Les matières colorantes non réductibles peuvent être divisées en deux groupes, les dérivés oxycarboquinoniques et les dérivés imidocarboquinoniques; les fuchsines, les acridines, etc., restent dans cette dernière catégorie ; traitées par KOH à chaud, elles sont décolorées ou précipitées, tandis que les premières fournissent par ce traitement, étant donné leur caractère acide, des sels fortement colorés et en général solubles dans l'eau. Les couleurs peuvent donc être divisées en quatre classes auxquelles appartiennent deux ou trois groupes de familles renfermant des chromophores semblables.

La distinction ultérieure des matières colorantes ainsi classées en familles uniques est basée sur la nature différente des groupes salifiables qu'elles renferment. On cherchera, par exemple, à déceler la présence des groupes, amino ou imino, carboxyliques ou sulfoniques. L'éther ordinaire ainsi que les fibres textiles sont d'un grand secours pour cette diagnose.

En partant de ces principes généraux, l'auteur a élaboré des tables que l'on trouvera dans le mémoire original et qui permettent de diviser les matières colorantes en classes, familles, etc.; la substance à analyser étant ainsi ramenée à un groupe composé d'un petit nombre de couleurs, on pourra ensuite, pour son identification, utiliser les tables analytiques de Julius et Schultz, de Lehne et Schultz ou celles que l'on trouve dans les traités de Léon Lefèvre, de Sisley et Seyewetz, de Hummel, ces tables donnant les caractères chimiques, physiques et tinctoriaux de chaque couleur.

Dans les cas douteux, on peut aussi recourir à l'examen spectroscopique des solutions colorées,

mais il faut surtout prendre en considération la décomposition des matières colorantes en leurs constituants plus simples et plus faciles à reconnaître.

L'auteur donne à ce sujet quelques indications pour rechercher la nature des halogènes dans les diverses phtaléines, pour les différencier les unes des autres, pour déceler le soufre en vue de distinguer les thiazines des oxazines, pour séparer, au moyen de l'éther, dans les produits de réduction des azoïques, les amines sulfonées des amines non sulfonées et les distinguer ensuite, pour différencier enfin les couleurs monoazoïques des couleurs disazoïques.

Dans une seconde partie, l'auteur traite de l'analyse des mélanges; après avoir parlé des méthodes connues dans la technique, et qui ne fournissent que des données approximatives sur la nature des composants, il indique comme donnant de bons résultats l'emploi de l'éther et de la laine. Avec l'éther, on sépare les matières colorantes basiques des matières colorantes acides en agitant les solutions étendues, additionnées de potasse caustique; on peut aussi opérer des séparations successives entre les diverses matières colorantes basiques en extrayant la solution aqueuse étendue, puis la solution additionnée de 1 % seulement d'ammoniaque, puis d'ammoniaque concentré, et enfin de lessive de potasse à 20 %; on peut aussi mettre à profit la différence de solubilité dans l'eau et dans l'éther des bases extraites.

Les solutions alcalines ci-dessus, après avoir été extraites à l'éther, sont additionnées de HCl ou H^2SO^4, puis traitées de nouveau par l'éther qui s'empare des matières colorantes acides, à l'exception de la plupart des acides sulfoniques; en employant un acide organique, on peut faire une nouvelle séparation. Les colorants acides peuvent être ainsi divisés en trois groupes : 1° solubles dans l'éther en présence d'acide acétique à 1 %; 2° solubles dans l'éther en présence de HCl ou H^2SO^4; 3° insolubles dans l'éther.

C'est ainsi qu'on peut distinguer l'érythrosine de la roccelline et du bordeaux, le jaune direct du brun ou du rouge Congo. Enfin, on peut comprendre dans un quatrième groupe les couleurs à caractère acide peu développé comme le soudan, l'orseille, etc., qui sont extraites directement de leur solution neutre.

Lorsque la séparation au moyen de l'éther n'est pas possible d'après la méthode indiquée, l'auteur recourt à la laine qui fixe en solution faiblement alcaline ou neutre toutes les matières colorantes basiques, tandis que les colorants acides restent en solution. On opère ainsi une première séparation; en traitant la laine teinte en bain légèrement alcalin par l'acide acétique à 5 % après l'avoir lavée à l'eau ammoniacale, puis à l'eau pure, on en retire les matières colorantes basiques que l'on sépare ultérieurement en utilisant leur différence d'affinité pour la fibre.

L'action de la laine est encore plus énergique pour la séparation des colorants acides, car quelques-uns se fixent directement et d'autres avec le secours d'un mordant seulement. On teint sur bain acidulé à HCl; toutes les matières colorantes directes sont ainsi fixées, tandis que les indirectes restent dans le bain. La laine teinte, après avoir été lavée à l'eau acidulée, puis à l'eau pure, est traitée à chaud par de l'ammoniaque à 5 % qui dissout la couleur fixée. Quelques colorants indirects se fixent légèrement dans ces conditions; il faut, pour une séparation complète, répéter l'opération. On peut ainsi séparer le bordeaux B, l'écarlate de Biebrich, le jaune acide, colorants directs de l'énocyanine FR (?), de la cochenille et du safran, colorants indirects. On peut aussi utiliser la teinture en bain neutre dans lequel le violet alcalin, le violet acide, l'orseille se fixent, et l'on peut aussi opérer des séparations en teignant en bain acide plus ou moins concentré.

Lorsqu'on ne peut séparer d'un mélange les colorants ni au moyen de l'éther ni au moyen de la laine, on peut alors recourir au coton sur lequel certaines couleurs tirent directement, tandis que d'autres demanderaient le secours d'un mordant. Si enfin la séparation échoue par les trois méthodes, l'auteur conseille d'essayer d'autres dissolvants que l'éther, tels que l'alcool amylique, le chloroforme, l'éther de pétrole, etc. Avec ce dernier, par exemple, on peut séparer l'éosine du jaune de naphtol. Il ne considère du reste pas ces méthodes comme susceptibles de conduire à la séparation de toutes les matières colorantes connues; il faut seulement les envisager comme pouvant être employées pour s'orienter en quelque sorte dans le vaste domaine des colorants. F. R.

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

BREVETS ANGLAIS

DEMANDES DE BREVETS

AZOÏQUES. — 3155-8 fév. [Gassmann]. *Nouveau procédé pour préparer des sels stables d'azoïques.*

3393-10 fév. [Green et Meyenberg]. *Préparation de produits intermédiaires et mat. col. dérivées.*

4045-17 fév. [Green, Lévy et Clayton Cy]. *Préparation de produits intermédiaires et couleurs dérivées.*

5746-9 mars [Heys]. *Prépar. de mat. col. polyazoïques brunes.*

COULEURS DIVERSES. — 4545-23 fév. [Meister]. *Préparation de couleurs de pyridine.*

4585-24 fév. [Ashworth et Burger]. *Perfectionn. dans la production de matières colorantes.*

5257-3 mars [Bayer]. *Prépar. de mat. col. pour coton.*

5593-7 mars [Act. gesell.]. *Prépar. de nouv. mat. color.*

5915-10 mars [Vidal]. *Perfectionn. dans la prépar. de mat. color.*

5916-10 mars [Vidal]. *Même titre.*

6055-11 mars [Durand, Huguenin]. *Prépar. de nouvelles couleurs du groupe des oxazines.*

BLANCHIMENT. — 3300-9 fév. [Mather et Haworth]. *Procédé et appareil pour le blanchiment continu des tissus et des fils.*

3749-15 fév. [Rhodin]. *Méthode d'oxydation et de blanchiment à l'aide de l'électrolyse.*

4967-1er mars [Sandeman]. *Perfectionn. au traitement et au blanchiment du jute.*

5714-8 mars [Mather et Haworth]. *Procédés et appareils pour le blanchiment continu des tissus et des fils.*

TEINTURE. — 3604-14 fév. [Reid et Thorp]. *Perfectionn. dans la teinture des textiles en fils ou en tissus.*

4534-23 fév. [Kalle]. *Production sur la fibre de couleurs du groupe quinone-oxime (nitrosophénols).*

5613-24 fév. [CADGENE]. *Perfectionn. relatif à la teinture des textiles et appareils.*

5063-1er mars [RATCLIFFE ET GOLDAVSKY]. *Méthode et appareil préparant les tissus en vue de la teinture.*

5085-2 mars [J. ET G. SPENCER LORD]. *Perfectionn. aux appareils pour teindre, dégraisser et laver les écheveaux.*

5475-5 mars [S. ET L. BENDGENS]. *Perfectionn. relatifs aux cuves à teindre.*

IMPRESSION. — 5044-2 mars [CALVERT, CHAPMANN ET TAYLOR]. *Perfectionn. aux machines à laver les doubliers.*

5311-4 mars [SACKVILLE ET SWALLOW]. *Perfectionn. relatif aux machines à imprimer le calicot.*

5875-10 mars [WYLIE ET GRANT]. *Perfectionn. aux cylindres des machines à imprimer les tissus.*

6256-11 mars [MEISTER]. *Méthode pour produire en impression des laques tannin-antimoine et de chrome avec les couleurs quinone-imine sur fibre préparée ou non avec phénol.*

MERCERISAGE. — 3621-14 fév. [HEGGER]. *Perfectionn. relatifs à la production d'effets brillants sur fil double végétal.*

5367-18 fév. [HAMILTON]. *Perfectionnement relatif au mercerisage des tissus.*

5556-24 fév. [HAMILTON]. *Perfectionnement relatif au mercerisage des tissus.*

5047-2 mars [PREST]. *Perfectionnement aux machines pour mercériser les pièces.*

DIVERS. — 3896-16 fév. [WOLTERECK]. *Perfectionnement dans la préparation de la soie artificielle.*

MINÉRAUX. — 3461-7 fév. 98 [MARINO]. *Perfectionn. dans la prépar. de l'ac. sulfurique.*

4024-24 fév. [HEIBLIN]. *Préparation électrolytique de bichromates alcalins.*

6657-11 mars [MEISTER]. *Méthode pour obtenir l'anhydride sulfurique.*

ORGANIQUES. — 3489-10 fév. [HALFF]. *Prépar. d'o.-toluène sulfochlorure.*

3671-14 fév. [MEISTER]. *Prépar. d'acétylisoeugénol.*

3680-14 fév. [HALFF]. *Oxydation de l'o.-toluène-sulfamide en saccharine en évitant la formation d'o.-toluène sulfonique ou o.-sulfobenzoïque.*

5985-3 mars [DAWSON ET CROSS]. *Perfectionn. dans le traitement de la nitrocellulose pour la préparation d'explosifs ou autres objets.*

PHARMACEUTIQUES. — 3020-7 fév. [CLAUS, REE ET MARCHLEWSKI]. *Perfectionn. dans la prépar. de la saccharine.*

4081-7 fév. [MONNET]. *Perfectionn. dans la prépar. de la saccharine.*

4736-25 fév. [BOERHINGER]. *Préparation de dérivés de la purine renfermant du soufre.*

[illegible]56-5 mars [VALENTINER]. *Production d'acét phénonepténtidine.*

5049-11 mars [BOERHINGER]. *Perfectionn. dans la production de xanthines et de leurs dérivés.*

MAT. ALBUMINEUSES. — 3391-10 fév. [BAYER]. *Nouveau procédé de production d'albumoses.*

5465-11 mars [CLASSEN]. *Préparation de nouvelles albumines non coagulables.*

CORRESPONDANCE

Couleurs oxaziniques.

Bâle, le 18 août 1898.

Monsieur Léon Lefèvre, Paris.

Nous vous prions de vouloir bien publier la rectification suivante concernant l'article signé R. L. publié à la page 327 de votre estimable journal du 1er août 1898.

Contrairement à ce que dit l'auteur, M. R. L., il ne s'agit nullement d'une purification de la gallocyanine, car en réoxydant ces leucos, on obtient des produits chimiquement et physiquement différents de l'oxazine servant de point de départ; les teintures et impressions que nous vous envoyons ci-joint vous démontreront le bien fondé de notre affirmation.

Veuillez agréer, etc.

L. DURAND-HUGUENIN ET Cie.

Bleus diaminogènes RA et 2RA.

Audenarde, août 1898.

Monsieur le directeur de la *R. G. M. C.*, à Paris.

Permettez-moi de vous soumettre quelques remarques à propos de l'article qui a paru dans le dernier numéro de votre estimé journal sur mon brevet [*R. G. M. C.*, 1898, p. 301]. D'abord, le déchargement au frottement me semble sensiblement moindre que pour le bleu indigo : les échantillons que je vous adresse ci-joint vous permettront d'en juger; les échantillons que vous avez reçu de MM. Cassella déchargent-ils plus? je l'ignore. Quant au nombre de bains, cet inconvénient est plus apparent que réel. Comme il n'y a plus de résidus insolubles à éliminer après teinture, il n'est plus besoin non plus de rinçage à fond; il suffit qu'entre le diazotage et le développement, entre le développement et le savonnage, et après le savonnage de faire passer pendant 5 minutes un courant d'eau dans la barque de teinture sans qu'aucun tordage soit nécessaire entre ces opérations, de sorte que ces 3 derniers passages peuvent facilement être terminés en 5 quarts d'heure et même, en supposant que la teinture est plus longue que celle en indigo, il convient de ne pas perdre de vue que, malgré cela, les nuances foncées reviennent à peu près moitié moins chères que celles obtenues par l'indigo.

A noter encore que, parallèlement avec le procédé indiqué par MM. Cassella, je recommande le mordançage en un bain si l'eau dont on dispose est plus ou moins dure, et que, si on prend la précaution d'employer un mordant très dilué pour faciliter sa décomposition, il se fixe suffisamment d'oxyde de fer sans qu'il soit besoin de recourir encore au passage en carbonate de soude.

J'espère que vous voudrez bien soumettre mes observations à l'appréciation de vos lecteurs, et, en vous remerciant d'avance, je vous prie d'agréer, etc.

L. GEVAERT-NAERT.

NOMINATIONS

C'est avec une très vive satisfaction que nous enregistrons la nomination de notre éminent collaborateur, M. Ch. Lauth, comme directeur de l'Ecole de physique et de chimie de la ville de Paris.

Cet heureux choix contribuera sans nul doute à développer et à améliorer une institution qui n'a pas encore donné tous les bons résultats que l'on pouvait en espérer.

Nous apprenons avec plaisir la nomination de notre collaborateur M. Persoz au grade de chevalier de la Légion d'honneur.

M. Persoz dirige depuis trente ans la condition des soies de Paris; il a été rapporteur des jurys de teinture dans les expositions universelles de Paris.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

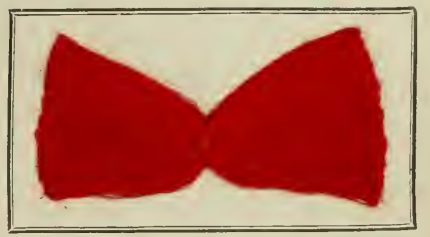
Imprimé à Corbeil, par Ed. CRETE, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

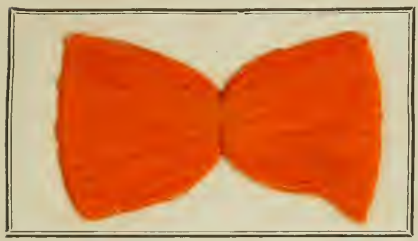
N° 21. Tome II. 1er Septembre 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° X.

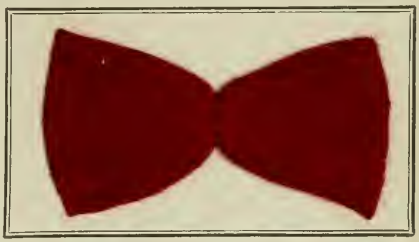
N° 57. — **Rouge paranitraniline** sur coton en ruban de carde.



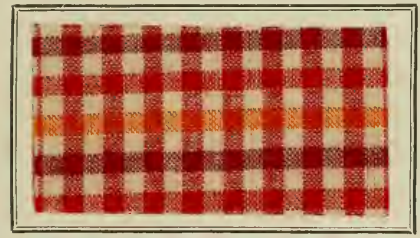
N° 58. — **Rouge paranitraniline** sur filé de coton.



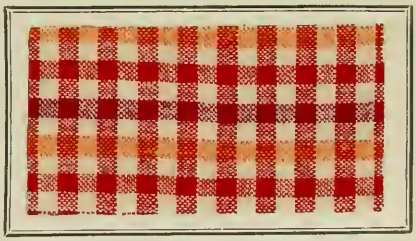
N° 59. — **Orangé de nitrotoluidine** sur filé de coton.



N° 60. — **Grenat d'α-naphtylamine** sur filé de coton.

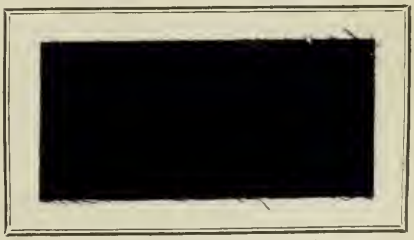


N° 61. — **Tissu de coton** fabriqué avec les couleurs ci-dessus.



N° 62. — **Même tissu** savonné.

N° 63. — **Noir noir direct E.** (6 0/0), (*Bayer*).



N° 64. **Diazobleu 3 R.**, diazoté et développé au développateur A. (*Bayer*).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 22. — Tome II — 1er octobre 1898

DE L'EMPLOI EN TEINTURE DES LESSIVES SULFITIQUES

NOUVEAU PROCÉDÉ DE MORDANÇAGE DE LA LAINE

Par M. H. SEIDEL.

Dans toute usine, l'installation se fait généralement en vue d'obtenir un produit déterminé seulement en laissant de côté comme sans valeur toutes les autres matières résiduelles. Au bout de peu de temps toutefois, ces sous-produits attirent l'attention, d'abord parce que, s'accumulant dans l'usine, ils altèrent les eaux, empoisonnent l'air et sont une source constante de désagréments; ensuite que, trouvant un écoulement à ces résidus, on réalise le but toujours recherché de baisser le prix de revient du produit principal.

Technologiquement parlant, il n'y a pas de résidus proprement dits : il n'y a que des substances chimiques dont il faut scientifiquement approfondir les propriétés pour leur trouver des applications pratiques. Il arrive ainsi qu'il y a parfois interversion des rôles dans l'importance des produits obtenus et tel, d'abord considéré comme produit secondaire, deviendra le principal ou même la production des sous-produits sera indispensable pour permettre à la fabrication du produit principal de rester encore lucrative. Telle l'industrie de la soude par le procédé Leblanc qui serait depuis longtemps déjà devenue impossible sans l'utilisation de l'ac. chlorhydrique dans la fabrication du chlorure de chaux. De même, le goudron, autrefois résidu important de l'industrie du gaz d'éclairage, est devenu aujourd'hui la substance mère dont nous retirons nos plus précieuses matières colorantes et nos médicaments les plus efficaces, et on le produira encore pour sa propre utilisation alors même que la lumière électrique aura éteint le dernier bec de gaz.

Jusqu'ici, malheureusement, il y a encore bien des genres d'industrie qui n'ont point eu la chance de trouver le moyen d'utiliser leurs résidus de fabrication ou d'en annihiler les propriétés nuisibles. Dans ce cas rentre la fabrication de la cellulose, dont les résidus sont des lessives sulfitiques. C'est l'étude de ces dernières qui formera le sujet de cet article.

Le procédé d'obtention de la cellulose consiste principalement dans le chauffage sous pression avec une solution de bisulfite de chaux, du bois divisé à l'état de copeaux.

Pour la production de 200 quintaux de cellulose, il faut 600 quintaux de bois contenant 25 % d'eau et une solution de bisulfite de chaux correspondant à une teneur en soufre de 36 quintaux.

On a donc dans la lessive 36 quintaux de soufre et 250 quintaux de substance organique qu'on désigne généralement sous le nom de « substance incrustante ».

Sous quelle forme se trouvent dès lors ces deux produits dans le mélange? — La lessive sulfitique sortant de la cuite est un liquide clair de couleur allant du jaune miel au brun foncé selon les conditions de durée, de pression et de température, suivant lesquelles a été appliqué le procédé. Son poids spécifique est d'environ : 1,05.

L'odeur est faiblement aromatique, rappelant celle de la résine. La lessive contient de 10 à 12 % de résidu sec, donnant lui-même 12 % de cendres et environ 6 à 8 % de soufre suivant le procédé de fabrication de la cellulose. On y trouve de petites quantités d'acide sulfhydrique, des quantités minimes d'acide sulfureux, peu de dextrose et de mannose, un peu de pentose ou de pentosane, du furfurol libre, des traces de vanilline, et enfin, comme partie la plus importante, un corps, de formule $C_{20}H_{30}SO_{12}$ que l'on peut considérer avec la plus grande probabilité comme un sel de chaux d'un acide sulfolignique. Le soufre est certainement pour la plus grande partie contenu à l'état organique dans la solution et retient la chaux qu'on ne saurait séparer de la lessive par les moyens de précipitation ordinaires. La substance contient

encore des groupes méthoxyle et au moins un groupe carboxyle, ainsi qu'on peut le vérifier par sa manière de se comporter vis-à-vis de la phénylhydrazine. Ses propriétés les plus importantes sont sa complète solubilité dans l'eau, son pouvoir réducteur considérable, sa remarquable force agglutinante et sa constitution de forme saline (1).

Ces lessives résiduelles sulfitiques sont produites en quantités considérables. La fabrique Waldhof, près Mannheim, qui produit journellement à elle seule 1 200 quintaux de cellulose, laisse chaque jour s'écouler dans le Rhin environ 160 000 litres de lessive sulfitique renfermant 160 quintaux de substance sèche dont 120 quintaux de soufre à l'état de combinaison organique.

Des usines ainsi placées à proximité de courants d'eau considérables sont relativement peu incommodées de leurs résidus de fabrication. Mais telle n'est pas la situation de celles qui n'ont à leur portée aucun fleuve où elles peuvent laisser s'écouler ces déchets. C'est pour elles une question vitale de trouver un autre moyen d'élimination. Malgré tous les procédés proposés jusqu'ici par les technologues, il n'a à cet égard encore été trouvé rien de pratique et les fabriques qui se trouvent dans ce dernier cas se voient obligées d'évaporer leurs lessives à grands frais et d'en brûler les résidus. Sans vouloir discuter la valeur des propositions faites pour l'utilisation de ces lessives, je citerai entre autres leur emploi comme engrais ou fourrages ou pour l'obtention de matières tannantes, de colle pour le collage du papier, d'acide oxalique, de vanilline.

L'auteur de cet article a longtemps étudié les propriétés des lessives sulfitiques provenant de diverses fabriques, et il a dirigé ses observations sur les effets réducteurs de la matière organique soufrée. Dans cette voie il a trouvé un mode d'emploi qui, sans résoudre la question relative aux lessives résiduelles sulfitiques, peut cependant présenter quelque intérêt en ce sens qu'elle a trait au mordançage de la laine où elle pourrait remplacer le tartre ou l'acide lactique.

La substance qui possède cette propriété de mordançage est précisément cette partie principale de la lessive sulfitique que j'ai appelée « sulfolignate de chaux ». C'est un corps brun, amorphe, doué d'énergiques facultés réductrices. On peut le retirer de la lessive sulfitique soit en salant, soit en précipitant par l'alcool. Il réduit les solutions de bichromate et de permanganate, transforme le peroxyde de plomb en minium et est attaqué par tous les oxydants. Une solution de bleu méthylène et de sulfolignate de chaux en solution alcaline se décolore immédiatement dès qu'on la chauffe pour donner naissance à toute une série d'autres colorants. L'indophénol et l'indigo chauffés avec la solution sulfitique alcaline donnent une véritable cuve (1) : j'ai fait dans l'impression de Marienthal, près Vienne, de sérieux essais sur l'action de la lessive sulfitique dans la cuve d'indigo, ainsi que dans l'impression de l'indigo, et j'ai obtenu d'excellents résultats. Je dois avouer toutefois que, quant à la qualité des teintures et des impressions obtenues, cette nouvelle méthode ne saurait entrer en concurrence avec la cuve à la poudre de zinc et à la chaux, dont le bon marché est notoire. De plus, les manipulations sont plus pénibles et la cuve se garde moins bien.

Pour être complet, j'indiquerai cependant la manière de procéder :

2 k. 283 pâte d'indigo finement broyé (1 p. indigo, 3 p. eau).
3,75 kg. lait de chaux.
2,05 kg. soude Solvay.
10 kg. lessive sulfitique à 28° B.

sont intimement mélangés et portés au volume de 62 lit. 5 avec de l'eau. On chauffe alors à la vapeur directe jusqu'à 72° C. Il se fait à cette température une forte réaction et l'indigo est aussitôt réduit; le mélange prend une teinte jaune d'or : c'est la cuve mère. On dilue alors à 500 lit. avec de l'eau à laquelle on a préalablement ajouté un peu de lait de chaux et de lessive sulfitique, et on peut s'en servir comme d'une cuve ordinaire.

La couleur d'impression a la composition suivante :

20 g. Indigo broyé pâte 1 : 3.
30 g. Soude caustique 36° B.
45 g. Lessive sulfitique 28° B.
20 g. British-gum.

La couleur a été imprimée sur tissu non préparé. Les pièces imprimées ont ensuite été vaporisées 35 secondes puis lavées. Les impressions obtenues sont assez foncées et peuvent entrer en comparaison avec celles obtenues par le procédé à la soude caustique et au glucose.

La lessive sulfitique réduit de nombreux composés nitrés. L'acide nitrophénylpropiolique donne de l'indigo, et j'ai obtenu, par réduction du dinitronaphtalène **1.8** par la lessive sulfitique, un colorant violet, avec le dinitronaphtalène **1.5** un colorant brun. Ces deux dernières réactions ne sont autre chose qu'une substitution de la lessive sulfitique au glucose dans le procédé à la soude caustique et au glucose.

La lessive sulfitique réduit de nombreux composés nitrés. L'acide nitrophénylpropiolique donne de l'indigo, et j'ai obtenu, par réduction du dinitronaphtalène **1.8** par la lessive sulfitique, un colorant violet, avec le dinitronaphtalène **1.5** un colorant brun. Ces deux dernières réactions ne sont autre chose qu'une substitution de la lessive sulfitique au glucose dans le procédé breveté de la Badische.

Ce fait que, d'une part, la lessive sulfitique

(1) Une note détaillée des corps contenus dans la lessive sulfitique a été publiée par l'auteur dans les *Mittheilungen des Kaiserl. Königl. Technologischen Gewerbemuseum*. Wien, année 1897 et 1898.

(1) J'insiste de nouveau à cette occasion pour faire observer que les propriétés réductrices de la lessive sulfitique sont uniquement le propre du sulfolignate de chaux et ne sauraient être attribuées à l'acide sulfureux, qui ne peut plus être contenu qu'en minime quantité dans la lessive après une ébullition rationnellement conduite. D'ailleurs, mes recherches sur les propriétés réductrices de la lessive sulfitique ont toujours été faites avec des substances exemptes d'acide sulfureux.

réduit le bichromate de potasse, et que, d'autre part, sa constitution est celle d'un sel à acide organique, m'a donné l'idée de remplacer le tartre, c'est-à-dire le tartrate acide de potasse par le sulfolignate de potasse dans le procédé de mordançage de la laine au moyen du bichromate. Les premières expériences démontrèrent déjà que la lessive sulfitique a une action mordançante particulière. J'entrepris alors toutes sortes d'essais de mordançage avec les lessives sulfitiques de différentes fabriques, soit avec les lessives telles quelles sont, avec leur résidu sec, soit avec la matière obtenue par précipitation par l'alcool, soit avec d'autres sels provenant de cette même lessive. Tous les produits essayés se prêtaient bien au mordançage, mais :

1° Les actions varient avec les produits mis en œuvre ;

2° Les teintures obtenues sont d'autant plus inégales que les produits employés contenaient plus d'acide sulfureux (1) :

3° L'utilisation du bichromate est meilleure si, en mordançant, on emploie en même temps une petite quantité d'acide sulfurique. Les résultats obtenus ont leur maximum de rendement lorsque la quantité d'acide sulfurique employée correspond exactement au potassium du bichromate et à la chaux du sulfolignate.

Pendant un an et demi, j'ai répété de nombreux essais, soit moi-même, soit que je les aie seulement dirigés, tant en pratique qu'au laboratoire de teinture de la Kaiserl. Königl. Technische Gewerbemuseum à Vienne. Il en est résulté que le procédé de mordançage qui se montre comme le meilleur est celui où on emploie une lessive sulfitique purifiée d'après un procédé spécial et concentrée dans le vide jusqu'à 30° B. Ce produit se trouve aujourd'hui livré au commerce sous le nom de *lignorosine*.

C'est un sirop brun foncé, épais, à réaction absolument neutre et soluble en toutes proportions dans l'eau. Ce corps est pour ainsi dire inodore et a une saveur astringente.

Le nouveau procédé de mordançage que je vais décrire est breveté ou en instance de brevet dans tous les pays (2).

Il est inutile d'indiquer ici les différentes théories du mordançage puisque, jusqu'à présent, on n'a pas encore pu se mettre d'accord à cet égard. On peut toutefois considérer comme certaine la nécessité d'un mordant secondaire destiné à précipiter sur la fibre la base du sel inorganique du premier mordant, base qui doit former une laque avec le colorant. Cette fixation sur la fibre doit être aussi intime que possible, car de là dépendra naturellement la solidité de la teinture. La précipitation de l'oxyde sur la fibre doit se faire le plus lentement possible, sinon la répartition s'en fait inégalement et la teinture ultérieure est toujours inégale. Lorsqu'il s'agit de mordants de chrome, aujourd'hui universellement employés, le mordant secondaire doit avoir un certain pouvoir réducteur, sinon la beauté des nuances sera altérée. Les réducteurs énergiques comme l'acide sulfureux ne conviendront pas, car il précipiterait trop rapidement l'oxyde de chrome sur la fibre où il sera pour cette raison même inégalement réparti. Plus la réduction est lente, plus la répartition du mordant est uniforme et par suite plus grande est aussi l'égalité de la teinture. La plus ou moins grande rapidité de la précipitation de l'oxyde paraît aussi avoir quelque influence sur la finesse avec laquelle il se fixe sur la fibre et alors de mêmes quantités pour 100 d'oxyde précipité ne donneront pas les mêmes résultats à la teinture.

Il n'y a donc lieu, d'après cela, de se baser sur ces données purement théoriques, quant au choix d'un mordant secondaire, et il vaut mieux s'en rapporter à des essais comparatifs ici seuls possibles et d'une certaine valeur.

J'ai donc fait des essais de mordançage où j'employais :

Pour 2,5 % bichromate de potasse,
3 % de tartre,
Ou 6 % de lignorosine seule,
Ou 6 % de lignorosine + 1 % d'acide sulfurique.

Les procédés tant de mordançage que de teinture étaient toujours comparatifs et faits de la même manière.

A la teinture, trois échantillons mordancés (tartre, lignorosine, lignorosine plus acide sulfurique) étaient entrés ensemble dans le même bain, contenant en excès des mélanges de couleurs d'alizarine, de telle sorte qu'après teinture finie il restait encore dans le bain suffisamment de colorant pour pouvoir teindre fortement en une minute un échantillon de bandes mordancées. Par suite, les intensités des teintures obtenues indiquaient les quantités d'oxyde de chrome qui avaient été fixées. Les teintures sur tartre furent dans tous les cas les plus claires, celles sur lignorosine et acide sulfurique les plus foncées. En outre, les bains de mordançage employés à la lignorosine et acide sulfurique ne contenaient pour ainsi dire plus de chrome.

Ces résultats obtenus n'étant qu'approchés, je fis une autre série d'essais, pour tâcher d'obtenir des données exactes sur les quantités d'oxyde de chrome qui avaient été réduites, c'est-à-dire qui s'étaient fixées sur la fibre.

Les chiffres obtenus furent les suivants :

Tableau I.

	Chrome utilisé.	Observations.
$K^2Cr^2O^7$ + tartre	15 %	Les mordants primaires et secondaires ont été chauffés ensemble sans mettre en présence de la laine.
$K^2Cr^2O^7$ + lignorosine.	15 %	
$K^2Cr^2O^7$ + lignorosine + H^2SO^4.	15 %	

(1) J'ai fait surtout cette observation dans le cas d'emploi d'une lessive sulfitique originale contenant 1 % d'acide sulfureux.

(2) Voy. B. F. 270069, *R. G. M. C.*, 1898, p. 128; E. P. 190059[7], *R. G. M. C.*, 1897, p. 400.

De ce tableau il ressort ce fait que le tartre, comme la lignorosine, réduisent très peu et dans la même mesure le bichromate en l'absence de laine, tandis que la lignorosine en présence d'acide sulfurique laisse dans ces mêmes conditions loin derrière elle le tartre comme pouvoir réducteur.

Tableau II.

Laine avec	Chrome utilisé.	Couleur du fond mordancé.
—	—	—
$K^2Cr^2O^7$ + tartre	82 %	Vert.
$K^2Cr^2O^7$ + lignorosine	68 %	Jaune gris.
$K^2Cr^2O^7$ + lignorosine + H^2SO^4.	92 %	Gris verdâtre.
$K^2Cr^2O^7$ + acide lactique.	89 %	Vert.
$K^2Cr^2O^7$	50 %	Jaune d'or.

Ainsi, on voit d'après cela que les quantités de chrome du bichromate utilisées sont à peu près les mêmes, que l'on emploie le tartre (1) ou la lignorosine, mais elles sont beaucoup plus considérables avec la lignorosine et l'acide sulfurique, ce mélange laissant encore en arrière l'acide lactique. Cet avantage du mélange lignorosine et acide sulfurique se reconnaît également à la nuance de la laine mordancée. En teignant avec un excès d'alizarine I extra de Bayer, la nuance obtenue sur tartre est la plus claire, tandis que celle sur lignorosine et acide sulfurique est la plus foncée.

D'après mes nombreuses recherches, je suis arrivé à ce curieux résultat que, pour une même quantité d'oxyde de chrome fixée sur la fibre, les nuances obtenues dans des bains de teinture de même force étaient toujours les plus intenses et les plus vives sur lignorosine et acide sulfurique, ce qui pourrait peut-être s'expliquer théoriquement par la teneur en chaux de la lignorosine. D'autre part, la meilleure utilisation du chrome du bichromate se conçoit facilement par l'emploi simultané d'acide sulfurique avec la lignorosine.

De fait, le bain de mordançage bichromate-tartre, aussi bien que celui à l'acide lactique (avec ou sans acide sulfurique), sont des bains acides où l'acide chromique est exposé à l'action réductrice d'un mordant acide secondaire; c'est pourquoi aussi le bain tartre-bichromate, moins acide, correspond à une utilisation du chrome presque réduite de moitié comparativement à celle fournie par l'acide lactique-acide sulfurique. La lignorosine est absolument neutre; y ajoute-t-on la quantité d'acide sulfurique correspondante à la potasse du bichromate et à la chaux de la lignorosine, on retombe dans les conditions théoriques et pratiques des cas précédents.

Loin de moi d'attacher aux recherches de laboratoire une trop grande importance démonstrative, car je sais fort bien que les proportions données par ces genres d'essais ne sauraient la plupart du temps s'appliquer exactement en pratique dans la teinture où tant d'impondérables ont aussi leur rôle à remplir. Aussi ai-je fait des essais en grand dans différentes teintures. Ces essais, non seulement confirmèrent l'exactitude de mes observations précédentes, mais donnèrent encore lieu à de nouvelles remarques.

On a ainsi constaté qu'il est inutile d'employer une quantité de lignorosine aussi grande que celle adoptée dans les essais de laboratoire. Bien plus, dans l'emploi de l'acide sulfurique, 1 k. lignorosine correspond à 1 k. d'acide lactique. Dans l'emploi de la lignorosine-acide sulfurique comparativement au tartre, on réalise une économie de 40 % de bichromate puisqu'on obtient les mêmes nuances avec 1 1/2 % de bichromate sur lignorosine-acide sulfurique que sur 2,5 % de bichromate sur tartre. Comparativement à l'acide lactique, qui donne également une bonne utilisation du bichromate, la lignorosine a l'avantage d'égaliser mieux en ce sens qu'elle réduit le chrome plus lentement; de plus, elle est bien meilleur marché, son prix *n'atteignant guère que le tiers* de celui de l'acide lactique.

La lignorosine a déjà été essayée sur laine en pièces, en feutres, en fils et en bourre.

S'il m'est donc permis de me baser sur des remarques faites dans la pratique, j'avancerai que la lignorosine peut remplacer avantageusement le tartre et l'acide lactique, étant meilleur marché et pouvant les remplacer dans tous les cas. Les nuances obtenues sont toujours corsées et très brillantes. La solidité au savon, aux acides, au lavage et à la lumière des teintures obtenues sur lignorosine répond à toutes les exigences; leur résistance au foulon est même remarquable. De la laine en bourre teinte avec des couleurs alizarine sur lignorosine, puis foulonnée 3 heures en bain acide de 4° B. avec de la laine blanche, avait laissé celle-ci absolument intacte.

Je ferai encore remarquer que, comme le tartre, la lignorosine peut s'appliquer également aux mordants d'alumine et j'ai fait des essais pour obtenir un noir au fer, mais ils ne sont pas encore complètement achevés.

Pour terminer, j'indiquerai une recette de mon procédé qui s'applique bien surtout sur laine en bourre ou en filés.

On dissout à froid dans la chaudière :

1,5 % bichromate de potasse.
3 % lignorosine.
0,8 % acide sulfurique.

Les proportions correspondantes des autres mordants seraient :

2,5 % bichromate de potasse.
3 % tartre.

ou

1,5 % bichromate de potasse.
3 % acide lactique.
0,6 % acide sulfurique.

(1) Le chiffre trouvé au laboratoire pour le tartre est un peu trop élevé. En pratique, on compte seulement 60 %.

On entre la laine préalablement bien trempée et on chauffe, montant lentement en 1/2 h. au bouillon que l'on maintient 1 h. à 1 h. 1/4. La marchandise mordancée est alors égouttée 1/2 h., rincée, puis teinte comme d'ordinaire.

Pour la laine en pièces, il est à recommander d'employer une proportion de lignorosine un peu plus forte.

En terminant, je me fais un agréable devoir de remercier mon maître, M. le professeur Friedländer, président de la section chimique du Kaiserl. Königl. Technische Gewerbemuseum de Vienne, et collaborateur de cette *Revue*, pour ses conseils éclairés, et G. Molenda, teinturier à Bielitz (Silésie autrichienne), qui travaille depuis longtemps déjà d'après mon procédé et a eu l'amabilité de me donner quelques coupons prélevés sur les pièces qu'il a faites en grand.

Ces coupons (échantillons n°s 69 à 72), selon les indications de M. G. Molenda, ont été mordancés et teints d'après les formules ci-dessous :

Drap.	Café.	Bleu.	Olive.
	Mordant pour 100 kilogr. de laine.		
2 % $K^2Cr^2O^7$. 1 % H^2SO^4. 3 % lignorosine.	3 % $K^2Cr^2O^7$. 1 1/2 % H^2SO^4. 3 % lignorosine.	3 % $K^2Cr^2O^7$. 1 1/2 % H^2SO^4. 3 % lignorosine.	3 % $K^2Cr^2O^7$. 1 1/2 % H^2SO^4. 3 % lignorosine.
	Colorant pour 100 kilogr. de laine.		
0,4 k. bleu alizarine DNW (Meister).	3 k. orangé alizarine W 40 % (Badische).	20 k. alizarine-cyanine RR pâte (Bayer).	5 k. extrait de bois jaune liquide.
0,025 k. jaune alizarine OQW poudre (Meister).	2 1/2 k. noir alizarine WR (Badische).	1 1/2 k. bleu noir alizarine B (Bayer).	2 1/2 k. noir d'alizarine WR 40 % (Badische).
0,4 k. noir alizarine WR 40 % (Badische).	2 k. extrait de bois jaune liquide.	4 lit. acide acétique, cuire 2 heures.	2 1/2 k. céruléine (Meister).
0,75 k. brun alizarine W 40 % (Badische).	2 1/2 lit. acide acétique.		4 lit. acide acétique, cuire 1 heure 1/2.
2 1/2 lit. acide acétique.			

RECHERCHES SUR LE COTON MERCERISÉ

Par MM. Dr A. FRAENKEL et Prof. Dr P. FRIEDLÄNDER.

Recherches sur le coton-soie. Extrait et résumé des *Mitt. K. K. Techn. Gewerbe museum Wien*, **1898**, p. 326.

Les auteurs se sont proposé de rechercher à quelles causes physiques et chimiques on peut rapporter les effets obtenus en traitant le coton d'après le procédé de Thomas et Prévost (D. R. P. 85564), dont il a été assez souvent question dans cette *Revue* pour qu'il soit inutile de le décrire à nouveau. Ils rappellent d'abord, d'après un ouvrage bien connu de Cross et Bevan sur la cellulose, quel est l'état actuel de nos connaissances sur ce sujet ; nous traduisons ce passage intégralement, car il sert de point de départ aux recherches dont nous avons à rendre compte.

« Les solutions froides et d'une certaine concentration des alcalis exercent une influence remarquable sur la cellulose. Les solutions de soude caustique à plus de 10 % mises en contact à la température ordinaire avec du fil de coton en modifient la structure en transformant le filament plat avec un large canal central en un cylindre épais renfermant un canal plus ou moins rétréci. Ces effets sont rendus visibles dans les tissus par un rétrécissement notable dans le sens de la longueur et dans celui de la largeur avec un épaississement correspondant ; le tissu devient en même temps transparent.

« On peut attribuer ces changements à une réaction déterminée entre la cellulose et l'alcali, réaction qui se passe d'après les rapports moléculaires $C^{10}H^{20}O^{10}$ et $2NaOH$ et qui est accompagnée d'une combinaison avec l'eau. Le composé ainsi formé est de nouveau décomposé par un lavage à l'eau avec élimination de l'alcali tel quel, tandis que la cellulose se retrouve sous une forme modifiée, c'est-à-dire sous la forme d'un hydrate $C^{12}H^{20}O^{10}H^2O$. Si l'on traite le composé de cellulose et d'alcali par l'alcool, la moitié de l'alcali passe en solution, tandis que les autres groupes restent combinés sous la forme $C^{12}H^{20}O^{10}NaOH$. Cette réaction est connue sous le nom de « mercerisage » d'après celui de son inventeur Mercer. Quoiqu'elle attira fortement l'attention au début, elle est restée pendant trente ans à l'état d'observation isolée et ne fut pas utilisée pratiquement. »

Il est probable que les changements que subit le coton au mercerisage sont de nature chimique d'une part et de nature physique d'autre part. L'action de la lessive de soude donne lieu à la formation d'un sel de soude facilement dissociable qui au lavage fournit un hydrate de cellulose plus apte à la fixation mécanique des matières colorantes et des mordants. Quant au changement physique que le fil subit par l'opération du mercerisage, il est sans doute dû à un changement de volume qui est en connexion avec la transformation de la cellulose en son sel de sodium.

Cette explication, qui paraît d'une manière générale suffisante pour les phénomènes dus au mercerisage, ne l'est plus du tout s'il s'agit des observations de Thomas et Prévost qui ont constaté que le fil mercerisé avec tension prenait un tout autre aspect. Les auteurs croient avoir trouvé une explication de ce phénomène en examinant au microscope le fil ainsi mercerisé.

On sait que le fil de coton est entouré d'une pellicule mince (cuticula) qui varie d'épaisseur suivant les cotons et qui possède une surface plus ou moins rugueuse ; on peut reconnaître l'existence de cette pellicule en éliminant la cellulose du fil par dissolution dans l'oxyde de cuivre ammoniacal ; on remarque alors les phénomènes bien connus de gonflement qui déterminent finalement la rupture de la pellicule non soluble dans le réactif ci-dessus. L'examen microscopique montre que les cotons mercerisés qui sont, à un haut degré, doués de l'éclat soyeux et qui sont aussi fortement attaqués par le blanchiment et le lessivage, sont totalement dépourvus de la cuticula. Le fil apparaît comme presque rond et complètement transparent par suite de

l'absence de la cuticula rugueuse et les conditions voulues pour lui donner un éclat soyeux sont complètement remplies; les fils réunis autant que possible parallèlement fournissent une surface unie susceptible de réfléchir et d'absorber fortement la lumière. Cet effet physique est spécialement dû à l'absence de la cuticula et il est par conséquent évident que les sortes de coton qui se prêtent le mieux au traitement sont celles dans lesquelles la cuticula est ou la moins développée ou la plus facile à éliminer. Les auteurs se sont demandé de quelle manière on peut comprendre que la modification du mercerisage due à Thomas et Prévost agit sur l'élimination de la pellicule du fil. Ils croient que son action est due aussi bien à des causes chimiques qu'à des causes physiques.

Nos connaissances actuelles sur la nature de la cuticula sont très incomplètes; O. N. Witt estime qu'on doit la considérer comme une oxycellulose, ce qui paraît *à priori* invraisemblable aux auteurs, tandis que les botanistes la regardent comme une membrane subéreuse. Cette dernière hypothèse n'a pas été contrôlée jusqu'ici par les chimistes, ce qui se comprend si l'on considère que des recherches définitives sur la composition du liège n'existent pas. Des travaux récents de Kügler et de Gilsen sur ce sujet sont cependant dignes d'être signalés. Le premier de ces auteurs a reconnu que la subérine renferme une quantité considérable de graisse et a isolé du liège un acide cristallisable, l'acide phellénique, tandis que Gilsen en a isolé en outre la cérine, de la glycérine et un nouvel acide, l'acide *phloionique*, ainsi que de l'acide subérique. Gilsen indiquant une réaction caractéristique de l'acide phellénique, les auteurs espéraient pouvoir en déceler la présence dans le coton; leurs recherches semblent montrer que la réaction colorée indiquée par Gilsen repose sur une erreur et d'autre part ils croient, d'après les autres propriétés des produits qu'ils ont retirés du coton en le traitant avec la potasse alcoolique à 3-5 °/₀ après l'avoir extrait d'abord à l'alcool, à l'éther et au carbonate de soude, que la cuticula peut être en effet envisagée comme une substance subéreuse; ils espèrent pouvoir le prouver définitivement aussitôt que l'on aura trouvé pour l'acide phellénique ou pour une autre des substances du liège une réaction caractéristique.

La signification pratique de cette observation est que la cuticula est en tout cas dissoute en partie par la lessive de soude; la plus grande partie cependant se sépare mécaniquement par suite du gonflement de la fibre qui, accompagné de l'étirage pendant ou après l'opération (procédé Thomas et Prévost), détermine son éloignement complet.

Les auteurs, en poursuivant leurs recherches sur le mercerisage, ont voulu constater si d'autres réactifs provoqueraient des changements semblables, et il leur a paru intéressant d'examiner en particulier l'action de la lessive de soude alcoolique.

Lorsqu'on introduit le coton dans une solution à 10 °/₀ de soude caustique dans l'alcool à 96 °/₀, on ne remarque pas, même après une action prolongée, de mercerisage. Le fil retiré de la solution conserve d'abord à peu près sa longueur et son apparence primitives; mais si on expose à l'air, pendant peu de temps, le fil encore mouillé, il se raccourcit d'une manière sensible, puis s'allonge de nouveau, comme c'est le cas lorsqu'on emploie une lessive aqueuse et qu'on lave après avec de l'eau, mais il a subi un raccourcissement durable et paraît mercerisé. Si l'on étend le fil après l'avoir retiré de la lessive alcoolique et qu'on le lave en le maintenant tendu, il prend en outre l'apparence soyeuse.

On peut ainsi arriver à des effets qui, comparés à ceux que l'on obtient avec les solutions aqueuses, ne laissent rien à désirer.

D'après les recherches des auteurs, le mercerisage provient dans ce cas de l'humidité de l'air, dont le fil humecté de la solution alcoolique s'est emparé; en effet, si l'on opère complètement à l'abri de l'eau et de l'humidité de l'air, soit avec une solution préparée avec le sodium métallique à l'alcool, puis lavage à l'alcool absolu, il n'y a pas mercerisage.

L'eau dont s'empare le fil mouillé avec la solution alcoolique est celle qui est nécessaire pour la formation de la combinaison sodique de la cellulose, qu'une plus grande quantité d'eau transforme en hydrocellulose.

Lorsqu'on fait bouillir le fil avec la lessive alcoolique, et qu'on l'expose ensuite à l'air, il y a encore mercerisage; la combinaison sodique se forme aussi dans ce cas, une fois qu'on a retiré le fil de la solution alcoolique, mais il semble en outre que par ébullition avec la lessive de soude la cuticula a dû se dissoudre en plus grande quantité.

Pour terminer leur intéressante étude, les auteurs montrent par le tableau suivant que la solidité du fil de coton augmente par le mercerisage, comme on le sait du reste; mais ils montrent encore que cette augmentation est sensiblement plus forte lorsqu'on traite par la solution alcoolique, tandis que l'allongement et en même temps l'élasticité sont plus faibles que dans le mercerisage en solution aqueuse.

Traitement auquel le fil a été soumis.	Recherches.	Résistance en gramm.	Allongement en mm.
—	—	—	—
Coton non mercerisé....	1	360	20
	2	356	20
	3	360	22
Mercerisé avec :			
Lessive de soude aqueuse à 35° B.....	1	530	44
	2	570	40
	3	559	35
Lessive de soude alcoolique à 10 °/₀ à froid....	1	645	24
	2	600	27
	3	610	33
Lessive de soude alcoolique à 10 °/₀ à chaud...	1	740	33
	2	730	38
	3	690	30

F. R.

Aspect du coton ayant le brillant soyeux vu au microscope, par M. le Dr **H. LANGE** (*Farber Zeitung*, 1898, p. 197). — En 1896 (*Farber Zeitung*, n° 28), j'ai décrit en quelques lignes le changement de structure du coton mercerisé sans tension et aussi avec tension pour obtenir le brillant de la soie. Le changement qui se produit lorsque l'on traite le coton par un liquide mercerisant en l'empêchant de se raccourcir ou en l'étirant pendant qu'il est encore imprégné du liquide mercerisant sur des appareils appropriés, est tellement frappant que j'ai pensé qu'il était nécessaire de faire connaître quelques-uns de ces aspects microscopiques.

Le coton, comme l'on sait, a par lui même très peu de brillant et l'on a cherché depuis très longtemps à lui donner un brillant qui ne soit pas un brillant d'apprêt, qui disparaît au mouillage.

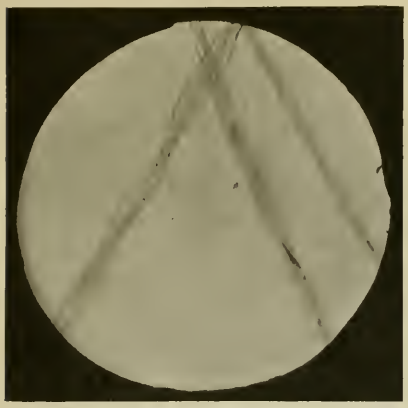


Fig. 209.

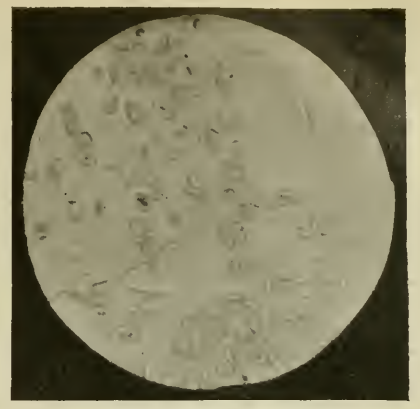


Fig. 210.

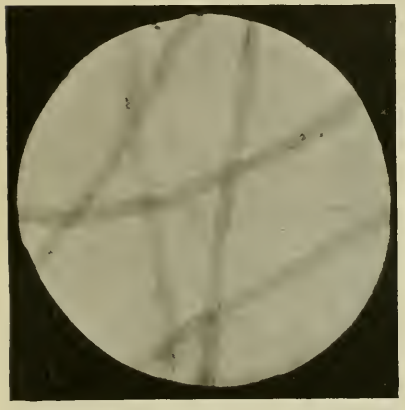


Fig. 211.

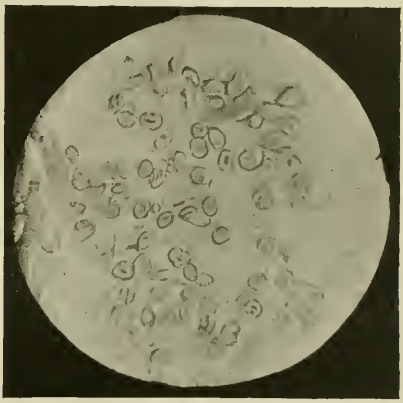


Fig. 212.

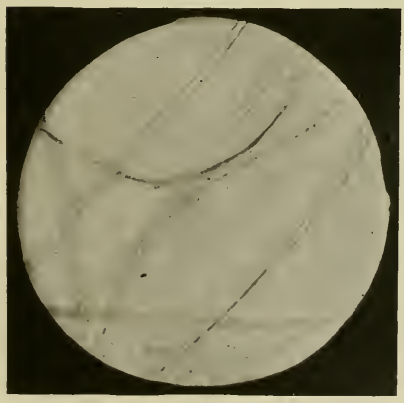


Fig. 213.

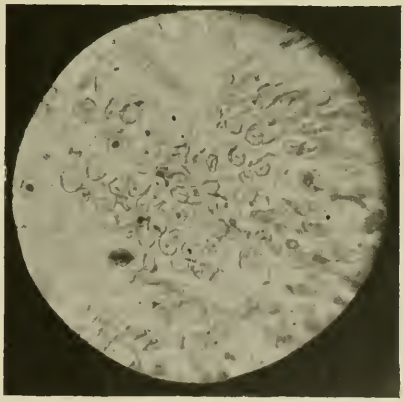


Fig. 214

Fig. 209 à 214. — Aspect au microscope du coton mercerisé et non mercerisé.

Les anciennes méthodes autres que le brillantage par apprêt consistaient en partie à produire sur le coton un precipité d'une solution de soie ou de toute autre matière brillante : elles n'ont trouvé dans l'industrie qu'un très médiocre succès. Par contre, le brillant produit par le mercerisage par tension ou étirage a éveillé l'attention du monde industriel. Le coton ainsi traité a une très grande ressemblance avec la soie, c'est-à-dire avec la chappe : il est très solide.

Le coton ainsi traité peut après traitement être blanchi, teint et lavé sans que le brillant disparaisse. Dans certains cas, le traitement peut être fait après teinture si les produits employés pour la teinture résistent à la soude caustique.

Les figures microscopiques qui ont été faites par un de mes élèves, M. C. Bialon, montrent très distinctement le changement produit sur les fibres de coton. Les fibres de coton non mercerisé représentent en général un ruban plat retordu comme une vis à la lisière qui est plus épaisse (fig. 209).

La coupe transversale représente en général la forme d'une oreille avec une fente creuse ayant l'aspect d'un tuyau aplati (fig. 210).

Si l'on traite le coton à la température ordinaire avec une solution de soude concentrée, celui-ci gonfle, devient plus court, perd son aspect de ruban plat à rebord tordu comme une vis, et apparaît au microscope sous la forme d'un bâton de verre très souvent recourbé et transparent avec quantités de plis grossiers et de fentes creuses et longues plus ou moins prononcées (fig. 211).

La coupe transversale ovale et presque ronde représente des cellules à parois épaisses, les fentes creuses intérieures sont souvent agrandies au milieu avec des rayons inégaux (fig. 212).

Si l'on mercerise sous tension de manière à empêcher le coton de se rétrécir ou si, après raccourcissement et encore imprégné de liquide mercerisant, on étire les fibres, celles-ci prennent un brillant soyeux solide, tout en changeant leur structure comme il a été dit plus haut, et représentent au microscope un bâton de verre transparent à face régulière, presque droit et presque pas tordu en comparaison des fibres de coton mercerisé sans tension : quelquefois les fentes creuses disparaissent, de sorte que les fibres représentent un tube plat (fig. 213).

A la coupe transversale, les fibres sont rondes avec une ouverture centrale plus ou moins prononcée ; les fentes creuses ne sont plus visibles (fig. 214).

Compare-t-on des fibres non mercerisées avec des fibres mercerisées sans tension et des fibres mercerisées avec tension, on trouve que la forme de ruban plat à bord retordu des fibres de coton ordinaire sont, par le mercerisage, devenues rondes, les fentes creuses intérieures sont aussi plus rondes, et la fibre est devenue plus épaisse.

Par l'étirage des fibres pendant que celles-ci sont encore imprégnées de liquide mercerisant, c'est-à-dire pendant qu'elles sont encore élastiques, elles deviennent droites et s'étirent en longueur et la face supérieure principalement devient polie, plus ronde et plus tubulaire. Cet étirage et ce polissage des fibres en longueur les fait devenir beaucoup plus transparentes.

Avec ce changement de structure des fibres, il se produit aussi un changement optique de leurs propriétés, par exemple les teintes deviennent plus claires.

La réflexion de la lumière se produit comme pour la soie, ce qui prouve que ce n'est pas seulement un brillant d'apprêt qui change seulement la surface des pièces traitées. Ce changement se produit chimiquement et la composition physique de chaque fibre est la conséquence du brillant et explique facilement pourquoi celui-ci est solide.

Comme suite à ce qui précède, je veux faire encore quelques observations.

Le changement des fibres du coton mercerisé ne se produit que sur des fibres qui sont *réellement étirées* ; et sur les fibres qui ne le sont pas, il n'y a pas de changement.

Le coton soit en tissus ou écheveaux au mercerisage sous tension avec étirage se comporte de différentes manières d'après la longueur des fibres, d'après leur filature, leur moulinage, retordage, etc.

Des fibres proportionnellement longues comme celles reproduites par les différentes figures microscopiques donnent par l'étirage des figures très visibles en quantité d'endroits, tandis que le coton à fibres courtes et fil non serré, mercerisé avec ou sans étirage, montre au microscope presque les mêmes figures les unes que les autres, parce qu'elles n'ont pas été étirées ; elles ont glissé les unes contre les autres en longueur et par suite n'ont pas changé leur structure et elles n'ont pas de brillant.

Par contre, les fibres qui ne peuvent se déplacer que très difficilement au mercerisage et à l'étirage produisent ce changement que j'ai décrit. Il résulte de ces différences que l'étirage des premières fibres demande une force beaucoup plus grande que les dernières qui glissent les unes sur les autres au lieu de s'allonger.

174

MATIÈRES COLORANTES ET MICROBES

Par M. NICOLLE.

(2e article).

Coloration des bactéries (et des éléments anatomiques) dans les préparations sur lames. — Soit une culture. Si nous voulons mettre simplement en évidence les bactéries qu'elle contient, nous emploierons la méthode dite directe. Si, au contraire, nous nous proposons d'acquérir certaines notions diagnostiques, les méthodes dites indirectes seront nécessaires.

Méthode directe. — Elle se définit d'elle-même. En voici un exemple. Une gouttelette de culture du bacille de la morve [1], en milieu liquide, est étalée, fixée et séchée comme il a été indiqué. Puis, sur la lame, on verse un peu de violet phéniqué et on laisse agir quelques se-

1. La morve est une affection grave des solipèdes transmissible à l'homme qui en meurt presque toujours. On la diagnostique chez le cheval à l'aide de la malleine, substance extraite des cultures morveuses et analogue à la tuberculine de M. Koch (extraite des cultures de tuberculose

condes. La préparation est ensuite lavée à l'eau au moyen du jet d'une pissette, en évitant de faire tomber celui-ci directement sur la couche colorée. Ce lavage a pour but d'enlever la couleur en excès non fixée sur les bactéries. Il ne reste plus qu'à regarder au microscope, en se servant de l'objectif à immersion (1). Pour rendre la préparation propre à être examinée, on peut recourir à deux procédés. Si l'on ne désire pas conserver la préparation, il suffit de la laisser sécher; on dépose alors une goutte d'huile de cèdre (huile à immersion) sur les parties colorées. Ou bien, après le lavage, on recouvre la préparation d'une lamelle, en ayant soin que l'espace compris entre celle-ci et la lame reste bien rempli d'eau (sans bulles d'air) et on dépose la goutte d'huile à immersion sur la lamelle. Il y a quelquefois avantage à pratiquer ce mode « d'examen dans l'eau » car il donne des notions plus exactes sur la forme et la dimension des bactéries.

Si l'on désire conserver la préparation, on dépose (après lavage et dessiccation) sur la couche colorée une goutte de baume du Canada dissous dans le xylol et l'on recouvre d'une lamelle. Le xylol s'évapore rapidement et la préparation se trouve ainsi « montée au baume », c'est-à-dire plongée dans une sorte de vernis protecteur. On peut aussi conserver les préparations « à nu », sans baume ni lamelle. Chaque fois qu'on les a examinées, on enlève l'huile de cèdre à l'aide d'un bain de xylol. Les parties colorées se trouvent il est vrai sans protection, mais, en y prenant un peu garde, on se met à l'abri de toute détérioration. Le procédé de conservation « à nu », si commode, offre un avantage sérieux. La couche colorée se trouve soustraite à l'influence du baume, qui jouit de propriétés réductrices et finit presque toujours par détruire plus ou moins complètement les colorations.

Après cette petite digression de technique microscopique, revenons à notre préparation. Au microscope, nous apercevrons les bacilles de la morve teints en violet intense et se détachant nettement sur un fond incolore (Pl. II, fig. 1); le résultat est absolument satisfaisant.

Au lieu du violet, nous aurions pu nous servir de tout autre composé basique, soit surcolorant (fuchsine), soit ne surcolorant pas (thionine). Mais, comme il s'agit ici de colorer des bactéries isolées, et que le ton violet convient parfaitement à l'examen, on préfère ce mode de coloration.

On emploie au contraire la thionine phéniquée dans le cas suivant. Supposons qu'on veuille étudier le pus d'un bubon chez un malade atteint de la peste. Le pus, étalé et fixé suivant le procédé classique, sera coloré pendant environ trois minutes dans la thionine. Après lavage et emploi d'un des tours de main indiqués plus haut, portons la lame sur la platine du microscope. Nous apercevrons les bacilles de la peste (1) nettement définis dans leur forme, courts, trapus, teintés en violet franc, le plus souvent à leurs extrémités seulement (forme dite en navette); nous apercevrons aussi les cellules du pus avec leurs noyaux colorés en violet foncé et leur protoplasma d'un violet clair ou même incolore. Le tout aura la netteté d'une planche tirée en une couleur (Pl. II, fig. 2). Si, au lieu de la thionine, nous avions fait usage du violet phéniqué, l'aspect eût manqué de netteté; la coloration, plus massive, n'aurait point souligné les différences d'électivité des éléments multiples présents dans la préparation.

Un dernier exemple de coloration directe. Du sang de poule ayant succombé au choléra des poules (2) est coloré pendant dix secondes dans l'éosine alcoolique au tiers, puis lavé à l'eau et traité pendant quinze secondes par la thionine. On prépare et on examine. Les parasites se présentent teintés en violet, souvent, ici encore, sous la forme de navettes; les noyaux des globules blancs et des globules rouges (chez les oiseaux ceux-ci sont, en effet, nucléés) ont également pris la couleur violette. Au contraire, le corps des globules rouges offre un ton rose vif et le protoplasma des globules blancs une teinte rose pâle (Pl. II, fig. 3).

Dans ce cas, il a été possible, grâce à l'extrême minceur et à la parfaite régularité de la couche étalée, de pratiquer directement une double coloration. Nous avons d'abord fait agir l'éosine (à l'alcool) qui s'est portée sur les éléments pour lesquels elle possède de l'affinité. Le lavage à l'eau a enlevé mécaniquement l'excès de couleur non fixé (le reste ne pouvant d'ailleurs point se dissoudre puisqu'on avait choisi exprès « une couleur à l'alcool »). Puis, nous avons coloré à la thionine qui s'est localisée sur les éléments basophiles. Il faut éviter de prolonger l'action de cette dernière teinture, car elle finirait par altérer l'éosine employée en premier lieu.

Méthodes indirectes. — Elles ont pour but de colorer exclusivement une bactérie donnée, ce qui permet de pratiquer sans difficulté des doubles ou même des triples colorations, lorsque cette bactérie siège dans les humeurs ou les tissus. On distingue deux méthodes indirectes principales : celle de Gram (micrographe danois) et celle d'Ehrlich (bactériologue allemand).

(1) Nos lecteurs savent que l'étude microscopique des éléments très petits se pratique à l'aide des objectifs à immersion. Ceux-ci déforment beaucoup moins que les objectifs dits à sec, puisqu'au sortir de la préparation les rayons lumineux traversent une huile possédant un indice de réfraction voisin de celui des lames et absolument identique à celui des lentilles de l'objectif. Chaque fabricant de microscopes choisit une huile appropriée à la réfringence de ses verres.

(1) Le bacille de la peste a été découvert par le Dr Yersin, ancien préparateur et collaborateur de M. le Dr Roux.

(2) Affection très grave des gallinacés. Etudiée par Pasteur et ses collaborateurs. Le choléra des poules représente la première maladie vaccinée par la méthode pasteurienne. Son étude marque donc une des grandes dates de la bactériologie et de la médecine générale.

Méthode de Gram. — Comme tout procédé indirect, elle comprend trois temps : surcoloration, différenciation, décoloration. Soit à étudier le pus d'un abcès à staphylocoques (1), par exemple le pus d'un furoncle. On colore quatre à six secondes par le violet phéniqué; on fait agir, sans laver au préalable et pendant le même temps, le liquide de Gram (iode 1 gramme; iodure de potassium 2 grammes ; eau 300 grammes, ou mieux 200 grammes). Puis on traite par l'alcool absolu additionné d'un sixième d'acétone jusqu'à ce que la préparation paraisse incolore, ou à peine teintée en jaune (ton fugace, dû à l'iode). Au microscope, on n'aperçoit que les staphylocoques, colorés en violet foncé: le reste demeure invisible. Que s'est-il passé? Sous l'influence du violet, la couche de pus a pris un ton violet foncé opaque: microbes et éléments anatomiques, tout s'est surcoloré. Puis la solution iodo-iodurée a fait virer la couleur au noir mordoré. Enfin l'alcool-acétone a dissous cette nouvelle couleur partout, sauf au niveau des microbes. Voici comment on explique le phénomène. La solution iodo-iodurée forme avec le violet de gentiane un dérivé iodé qui possède une forte affinité pour certaines bactéries (dans le cas présent, les staphylocoques) et une affinité faible pour les autres éléments. Un dissolvant, comme l'alcool-acétone, décolorera donc facilement ces derniers en respectant les microbes.

En un mot, le liquide de Gram « différencie » les bactéries du reste de la préparation. Quelle que soit la théorie admise, le fait est hors de doute. Si, après avoir surcoloré le pus par le violet, nous avions décoloré immédiatement par l'alcool-acétone, le résultat eût été tout autre. Au début de la décoloration, le protoplasme des cellules aurait d'abord perdu sa coloration ; puis peu à peu, les noyaux des cellules et les bactéries auraient pâli de plus en plus (à peu près parallèlement) et finalement se seraient décolorés. La solution iodo-iodurée a donc entravé la décoloration des microbes et favorisé celle des cellules principalement des noyaux, parties les plus résistantes. De plus, elle a donné aux bactéries un ton noirâtre absolument différent de la teinte propre du violet de gentiane.

La méthode de Gram, d'un usage courant en bactériologie, a fait l'objet de nombreux travaux. On l'a modifiée à l'infini (le procédé indiqué est celui que nous avons trouvé le meilleur); on l'a expliqué aussi de bien des manières.

Elle comprend évidemment trois facteurs : 1° Le microbe envisagé. Toutes les bactéries ne restent pas colorées par la méthode de Gram, ou, comme on dit en argot bactériologique, « ne prennent pas le Gram ». Prennent le Gram : la bactéridie charbonneuse, le bacille de la diphtérie, celui du rouget du porc, celui du tétanos, le streptocoque (dont nous dirons quelques mots plus loin), le pneumocoque, etc... Ne prennent pas le Gram : le bacille typhique, celui de la morve, celui de la peste, celui du choléra des poules, le vibrion cholérique, etc... Le bacille tuberculeux et celui de la lèpre se colorent par la méthode de Gram, mais d'une façon discontinue, « en pointillé », étant composés de parties alternantes dont les unes prennent et les autres ne prennent point le Gram; 2° la couleur employée. D'après Unna, seuls les dérivés basiques de la pararosaniline (violets divers, bleus Victoria, etc.) permettent de réussir le procédé. Cette opinion, contestée par Neisser, paraît cependant bien conforme à la réalité des faits; 3° le liquide iodo-ioduré. Agissant par l'iode libre, comme l'a montré Unna. De toutes les préparations iodées, la solution de Gram est celle qui convient le mieux: elle semble en effet céder au violet la quantité d'iode la plus convenable pour sa transformation.

On peut en somme admettre, sans risquer de se perdre dans les théories, que l'iode convertit les pararosanilines en composés doués d'une affinité toute spéciale pour certains microbes et dénués d'affinité réelle pour les éléments anatomiques et les autres microbes. Cette manière de voir constitue plutôt une description des faits qu'une théorie véritable; elle n'en est que meilleure, croyons-nous, dans l'état actuel de la science des colorations.

Revenons à notre préparation du pus où les staphylocoques restent seuls colorés, et faisons agir maintenant rapidement la solution alcoolique d'éosine au tiers. Le « reste » de la préparation prendra une teinte de contraste et nous aurons ainsi une double coloration. Il est d'autres façons de pratiquer cette dernière. On peut colorer à l'éosine alcoolique avant de « faire le Gram »; incorporer de l' « éosine à l'eau » au liquide iodo-ioduré (procédé de Mérieux), etc.

La double coloration (Gram et éosine) permet d'obtenir de très belles préparations de sang infecté (Pl. II, fig. 5 : sang de cobaye charbonneux; bactéridies colorées en violet noirâtre, globules rouges du sang teintés en rose vif).

La méthode de Gram, ne s'appliquant qu'à un certain nombre de bactéries, manque par cela même de généralité, mais acquiert une certaine valeur diagnostique. Le fait de constater qu'un microbe prend ou ne prend pas le Gram constitue souvent un indice précieux (1).

Lorsque deux bactéries coexistent dans un produit pathologique, et que l'une d'elles seulement prend le Gram, on peut les distinguer aisément au moyen de la double coloration. Supposons le cas d'un pus urétral dans lequel

(1) Le staphylocoque, découvert par Pasteur, constitue le plus commun des microbes pyogènes (c'est-à-dire des agents de la suppuration). Il se présente sous la forme de bactéries rondes, souvent agglomérées en amas, qu'on a comparées aux grains d'une grappe de raisin (d'où le nom de staphylocoques).

(1) On pratique donc souvent la coloration de Gram dans le cas d'une culture étalée sur lame. Il nous a paru superflu d'en donner un exemple, puisque nous avons indiqué les principaux microbes qui prennent le Gram.

se rencontrent à la fois deux microcoques; l'un décolorable par le Gram, le gonocoque (agent de la blennorragie), l'autre colorable, le staphylocoque. Pareille association microbienne constitue un fait banal. Nous colorons d'abord la préparation par le procédé de Gram; puis, après action de l'alcool-acétone et lavage à l'eau, nous traitons par la fuchsine hydro-alcoolique (une demi-minute environ). Résultat : staphylocoques violets (ils prennent le Gram), gonocoques rouges (ils se décolorent par le Gram et se recolorent par la fuchsine). Dans le cas présent, nous avons substitué la fuchsine à l'éosine, car cette dernière, en tant que colorant acide, ne manifeste aucune affinité pour les bactéries.

De plus, nous avons choisi une solution fuchsinée de pouvoir colorant modéré pour ne pas altérer la coloration primitive des staphylocoques; la fuchsine phéniquée aurait été trop active et se serait plus ou moins substituée au violet (1).

Ces quelques exemples feront comprendre, nous l'espérons, l'importance et les grands avantages d'une méthode journellement employée.

Un autre procédé, qui s'applique à tous les microbes résistant au Gram, a été préconisé dernièrement par le Dr Claudius. Il consiste à traiter les préparations par le violet GB, puis par une solution aqueuse d'acide picrique; on décolore par le chloroforme ou l'essence de girofle. Ici c'est l'acide picrique qui joue le rôle de différenciateur.

Méthode d'Ehrlich. — Elle ne s'applique qu'à deux microbes, celui de la tuberculose et celui de la lèpre, organismes qui affectent du reste la même forme. Mais leur disposition respective au sein des tissus, le fait que, contrairement au bacille lépreux, le bacille tuberculeux est cultivable et inoculable aux animaux, permettent de ne jamais les confondre. La méthode d'Ehrlich, très limitée, possède donc une haute valeur diagnostique.

Voici comment on la pratique, d'après la modification de Kühne.

Soit un crachat tuberculeux. Nous le colorons dix minutes à froid par la fuchsine phéniquée (ou une minute à chaud en portant la lame au-dessus d'une petite flamme, sans atteindre l'ébullition qui endommagerait la préparation). Puis nous lavons à l'eau. Nous faisons agir rapidement une solution aqueuse à 1 °/₀ de chlorhydrate d'aniline et nous décolorons par l'alcool absolu jusqu'à ce que ce dernier n'enlève plus de fuchsine. Dans la couche étalée, seuls les bacilles de Koch (nom donné au bacille tuberculeux pour rappeler sa découverte par le célèbre bactériologue allemand) ont conservé leur couleur. Faisons agir, maintenant, la solution hydro-alcoolique de bleu de méthylène pendant une demi-minute; lavons et examinons. Les bacilles tuberculeux se détachent nettement en rouge vif sur le fond bleu de la préparation (Pl. II, fig. 6). Ce fond comprend les divers éléments cellulaires constituant le crachat (notamment les globules blancs venus de la lésion bacillaire du poumon, et aussi les très nombreux microbes, soit associés aux bacilles tuberculeux, soit récollés par le crachat dans son trajet au travers des premières voies respiratoires et digestives (1). Dans la méthode de Kühne, le chlorhydrate d'aniline agit en différenciant le bacille de Koch; il entrave la décoloration du bacille tuberculeux, en même temps qu'il favorise celle des autres éléments. Une préparation teinte à la fuchsine, et traitée immédiatement après par l'alcool, ne donnerait absolument rien comme résultat, car l'alcool décolorerait insuffisamment et sans élection les éléments associés au bacille tuberculeux.

Celui-ci, comme l'a bien fait voir Ehrlich, offre deux caractères qui le distinguent des autres bactéries (sauf celle de la lèpre); il prend plus difficilement et garde plus énergiquement les matières colorantes. Pour le teindre, il faut employer un surcolorant énergique et faire agir celui-ci longtemps ou à chaud; pour décolorer les autres éléments de la préparation, on peut employer des agents de différenciation énergiques qui ne respectent que le bacille de Koch.

Dans la « méthode primitive » d'Ehrlich, on emploie comme différenciateur l'acide nitrique au tiers. Le résultat est le même qu'avec le chlorhydrate d'aniline, mais l'aspect de la réaction varie. La préparation, traitée par la fuchsine, ne montre aucune modification apparente lorsqu'on fait agir le chlorhydrate d'aniline; si l'on fait agir, au contraire, l'acide nitrique, elle vire au jaune (formation d'un sel multi-acide), pour redevenir rouge dès qu'on a versé l'alcool absolu.

Les deux caractères fondamentaux des bacilles tuberculeux et lépreux, résistance à la coloration, résistance à la décoloration, sont dus à la teneur de ces microbes en substances grasses. Le fait a été mis hors de doute par des expériences nombreuses sur lesquelles nous ne pouvons insister.

La méthode d'Ehrlich a été modifiée de cent façons, en variant le colorant, l'agent de différenciation ou les deux. Ces modifications n'offrent aucun avantage sur les procédés indiqués.

Coloration des bactéries (et des éléments anatomiques) dans les coupes. — Mêmes méthodes avec quelques variantes.

Méthode directe. — On ne l'emploie, bien entendu, que si le microbe étudié ne prend ni le Gram ni l'Ehrlich. Car elle ne permet point de colorations combinées, et, par cela même, ne met jamais aussi bien en évidence les bactéries (parfois très peu nombreuses) que contiennent

(1) La coloration de Gram, suivie de la teinture par l'éosine ou la fuchsine, représente donc l'emploi successif des méthodes indirecte et directe.

(1) Ici encore nous avons fait usage successivement des procédés indirect et direct.

les tissus. C'est, en somme, une méthode de pis aller. Malheureusement, même avec ce procédé, il est des microorganismes qu'on n'a jamais pu teindre; par exemple ceux de la variole, de la vaccine, de la rougeole, de la scarlatine, de la syphilis, etc.; ces parasites restent, par conséquent, absolument inconnus.

Soit à colorer le bacille typhique dans la rate d'un sujet mort de fièvre typhoïde. La coupe, englobée dans sa lamelle de paraffine, a été bien collée sur le porte-objet. On dissout la paraffine avec quelques gouttes de xylène; on enlève le xylène par l'alcool absolu et on colore à l'aide de la thionine (une minute suffit). On lave à l'eau, on déshydrate à l'alcool absolu, on remplace l'alcool par le xylène, lequel « éclaircit » la préparation, et on « monte au baume ». La préparation est alors examinée.

Elle montre, à côté des éléments de la rate, colorés en violet plus ou moins foncé, selon leur affinité pour la thionine, des amas de bacilles typhiques parfaitement teintés (Pl. II, fig. 7).

Nous avons dit, tout à l'heure, que le xylène éclaircissait la coupe de rate typhique. En effet, après lavage, la préparation, quoique fort bien colorée, garde toujours une certaine opacité. On peut néanmoins l'examiner dans l'eau. Mais si, après déshydratation, on la traite par le xylène, elle acquiert une transparence parfaite, infiniment plus favorable à la recherche des bactéries. Comme l'a fait remarquer Koch, en matière de préparations colorées « l'image de forme » doit céder le pas à l'« image de couleur ». On comparera ce que nous venons de dire avec le cas des préparations sur lames, étudiées tantôt dans l'eau, tantôt dans le baume.

Il va sans dire que les préparations conservées à nu se comportent comme celles qui sont montées au baume, puisqu'elles ne contiennent pas trace d'eau. L'huile à immersion les « éclaircit ».

Méthode de Gram. — Nous voulons colorer le streptocoque (1) dans le foie d'un lapin inoculé avec ce microbe. Pour bien mettre en relief non seulement les organismes, mais encore les éléments du foie, nous pratiquerons une triple coloration. Les coupes, passées dans le xylène, puis dans l'alcool, seront colorées un quart d'heure dans le carmin de Orth et lavées ensuite à l'eau. Cela fait, nous pratiquerons le Gram comme d'habitude (2). Nous traiterons enfin rapidement par l'alcool picriqué et nous monterons au baume après déshydratation. L'examen au microscope permettra de voir les streptocoques teintés en violet foncé, les noyaux des cellules du foie et des globules blancs (situés dans les vaisseaux) en rose, le protoplasma des cellules du foie en jaune (Pl. II, fig. 8 : le carmin s'est localisé dans les noyaux, le violet dans les bactéries, l'acide picrique dans le protoplasma. Voilà un exemple typique de l'affinité de divers éléments pour divers colorants).

Méthode d'Erhlich. — On peut, à l'aide de cette méthode, obtenir aussi des triples colorations (violet, carmin, acide picrique). Nous préférons cependant un procédé de coloration double (hématéine et fuchsine), qui donne ici de meilleures définitions. Une coupe d'organe tuberculeux est traitée pendant deux minutes par l'hématéine, puis lavée. On pratique ensuite le Kühne d'après le procédé habituel. Une fois montée au baume, la préparation nous montrera les bacilles de Koch teintés en rouge vif et les tissus en violet. L'hématéine s'est localisée sur les tissus (surtout sur les noyaux, le reste n'étant que faiblement, mais suffisamment teinté en violet); la fuchsine sur le bacille tuberculeux (Pl. II, fig. 9) : on y remarque la situation constante des bacilles dans les globules blancs ou dans les cellules géantes. Celles-ci constituent de gros éléments à noyaux très nombreux qui résultent de la fusion de plusieurs globules blancs « associés » pour capter et digérer le bacille de Koch. Les cellules géantes ne sont pas spéciales à la tuberculose; on les retrouve dans diverses maladies chroniques : morve, syphilis, etc.).

Coloration des spores. — Elle offre de grandes analogies avec la coloration du bacille tuberculeux. Les spores, formations très résistantes à tous les agents physiques et chimiques, résistent beaucoup à la coloration. Il faut donc surcolorer. Une fois teintes, elles gardent assez énergiquement la matière colorante : on peut donc se servir ici encore des acides forts.

En conséquence, le procédé d'Erhlich se trouve indiqué. Nous employons habituellement la méthode de Möller, qui n'en diffère guère que par l'emploi de l'acide chromique comme « modificateur » de la spore à colorer. Nous n'osons dire comme mordant, la valeur de ce mot étant encore si discutée entre ceux qui veulent le restreindre à certaines réactions spéciales et ceux qui l'étendent évidemment outre mesure. D'ailleurs, c'est une affaire aux spécialistes et non à nous autres, teinturiers par simple occasion.

Nous ne connaissons, somme toute, qu'une minorité de bactéries sporulées : les bacilles du charbon, du tétanos, du charbon symptomatique (1), le vibrion septique (2), etc. Pour les autres, la spore n'a jamais pu être mise en évi-

(1) Agent de l'érysipèle, de la fièvre puerpérale, de diverses suppurations, etc., etc. C'est un microcoque dont les grains s'agencent d'ordinaire en chaînettes (d'où son nom). Découvert par Pasteur.

(2) En substituant toutefois l'alcool-acétone au tiers à l'alcool-acétone au sixième. Une coupe, différant d'un frottis sur lame en ce qu'elle est toujours mieux fixée, prend plus énergiquement les couleurs et doit être plus fortement décolorée.

(1) Affection grave des bovidés, due à un microbe anaérobie (c'est-à-dire ne se développant qu'à l'abri de l'oxygène). Étudiée par MM. Arloing, Cornevin et Thomas (de Lyon qui en ont découvert la vaccination.

(2) Organisme de la septicémie expérimentale, découvert par Pasteur et Joubert. C'est aussi un anaérobie.

dence, ce qui ne veut point dire qu'elle n'existe pas.

Prenons comme exemple la bactéridie charbonneuse. Dans les cultures artificielles, dans la nature (1), elle donne facilement des spores; dans l'organisme des animaux infectés, elle n'en produit jamais (2). Soit donc une culture charbonneuse sporulée. Nous en faisons une préparation sur lame et nous traitons pendant trois minutes par l'acide chromique (solution aqueuse à 5 %). C'est la « préparation ». Nous lavons, puis nous colorons à chaud dans la fuchsine phéniquée (en chauffant une minute au-dessus d'une petite flamme, sans atteindre l'ébullition). Après lavage, nous différencions dix secondes dans l'acide sulfurique à 5 %. Nous lavons encore, et recolorons par le bleu de méthylène pendant une demi-minute. Au microscope, les spores se montrent colorées en rouge vif. Un certain nombre sont encore contenues dans l'intérieur des bactéridies, et leur volume variable dénote un degré variable de développement; les autres sont déjà libres. Le corps des bactéridies s'est teint en bleu (couleur de contraste); il s'est comporté vis-à-vis de la spore comme les divers microbes des crachats se comportent vis-à-vis du bacille tuberculeux qu'ils accompagnent (Pl. II, fig. 10).

La méthode directe et la méthode de Gram teignent le corps des bactéridies, mais non les spores. Celles-ci apparaissent alors comme de petites masses arrondies ou ovalaires, se détachant en clair sur le fond violet du microbe qui les contient.

Coloration des cils. — Entre les bacilles tuberculeux et lépreux et les spores d'une part, les diverses bactéries de l'autre, il n'y a en somme que des différences quantitatives dans les réactions colorantes.

Pour certains auteurs, cela tiendrait, dans le premier cas, à une moindre perméabilité de la membrane cellulaire; pour d'autres, à une condensation différente du protoplasma : peu importe. Mais, entre la constitution des cils et celle de la substance même des bactéries, il y a certainement plus qu'une affaire de degré. En effet, on ne peut colorer les cils qu'après les avoir « préparés » (les bactériologues disent volontiers mordancés) au moyen des liquides tanniques. Pas de bonne méthode de coloration, pas de méthode sûre et générale qui n'emploie le tannin sous une forme ou une autre.

Le procédé d'élection est celui de Löffler (3) que nous employons avec quelques modifications.

Supposons que nous voulions colorer les cils du bacille typhique. Une dilution de culture sur milieu solide sera étalée et séchée sur lame (inutile de fixer). Nous la traiterons ensuite par l' « encre de fuchsine » de Löffler, ainsi formulée par son auteur :

Solution aqueuse de tannin à 20 pour 80.	10 c. c.
Solution aqueuse saturée à froid de sulfate ferreux	5 c. c.
Solution saturée de fuchsine dans l'alcool absolu	1 c. c.

Pour ce faire, on déposera sur la préparation une grosse goutte d'encre de fuchsine et on chauffera quelques secondes sur une petite flamme; dès qu'apparaîtront des vapeurs, on lavera; on recommencera deux à trois fois l'opération (mordançage et lavage). Puis, on colorera avec la fuchsine phéniquée pendant une quinzaine de secondes et on examinera au microscope. Les bacilles apparaîtront entourés d'un véritable chevelu de cils, au nombre de huit à douze dans les exemplaires « complets ». Un certain nombre de cils, en effet, sont arrachés ou altérés lors de l'étalement de la culture sur lame; le fait tient à l'extrême fragilité de ces organes locomoteurs (Pl. II, fig. 11) : on trouvera dans la même figure l'image des cils du vibrion cholérique; ou plutôt du cil, car celui-ci est unique et inséré à l'une des extrémités de la bactérie virgulaire).

M. Van Ermengen a imaginé, pour la mise en évidence des cils, une méthode très ingénieuse, mais qui constitue une « imprégnation » et non une coloration véritable. Après avoir « préparé » les cils par le tannate d'osmium, il fait agir une solution de nitrate d'argent, puis un liquide réducteur (tannin, acide gallique, acétate de soude). Les résultats sont de toute beauté.

Coloration des capsules. — Prenons comme type le pneumocoque (1), qui présente dans les humeurs des animaux inoculés des capsules extrêmement nettes. (Quelques autres bactéries partagent avec lui cette propriété de s'entourer d'une atmosphère glaireuse.) Pour voir nettement les capsules dans le sang du lapin mort de septicémie pneumococcique, il suffit de colorer quatre à six secondes dans le violet phéniqué, puis de traiter très rapidement par l'alcool-acétone au tiers. On aperçoit alors les microbes teints en violet foncé et entourés d'un halo violet pâle (Pl. II, fig. 12).

On a proposé plusieurs autres méthodes. Rappelons seulement celle qui fait usage de violet additionné d'acide acétique (1 %). Le réactif colorant, ainsi tempéré par un agent de décoloration, donne d'emblée une différenciation des microbes et des capsules (à condition toutefois

(1) L'existence de la spore charbonneuse (Koch) et sa formation dans le sol au niveau des cadavres charbonneux enfouis rendent compte de l'extrême danger de certains pâturages, et expliquent la persistance presque indéfinie du germe bactéridien en ces endroits. (Pasteur et ses collaborateurs.)

(2) M. le Dr Roux a pu créer artificiellement une race de bactéridie dite asporogène, laquelle conserve toutes ses propriétés, sauf celle de donner des formes de résistance.

(3) Bactériologue allemand auquel on doit un travail remarquable sur les cils des bactéries. Très connu également pour ses recherches sur la diphtérie, la morve, etc.

(1) Découvert par Pasteur qui lui donna le nom caractéristique de « microbe à auréole ». Étudié ensuite par M. le Dr Talamon, médecin des hôpitaux de Paris.

que la couche étalée sur lame soit mince et parfaitement régulière. En augmentant ou diminuant la dose d'acide acétique, on obtiendra des décolorations ou des surcolorations exagérées; c'est toujours l'expérience de Witt. Le colorant se trouve « entraîné » tantôt du côté des éléments organiques, tantôt du côté du dissolvant.

Nous en avons fini avec la première partie de ce travail. Forcé de passer rapidement en revue les colorations microbiennes, nous n'avons cherché ni à être complet, ni à faire la moindre théorie. Il nous a semblé que cet article devait représenter simplement la conversation que nous pourrions avoir avec un de nos lecteurs, si celui-ci venait nous demander de lui indiquer « en deux mots » les méthodes de coloration des bacteries. Malheureusement, ces notes écrites ne sauraient remplacer la moindre explication donnée de vive voix au laboratoire.

A suivre.

DE L'ACIDE LACTIQUE ET DE SES SELS COMME MORDANTS DE LA LAINE

Par M. C. H. BŒHRINGER SOHN.

Dans le n° 20 de cette *Revue*, p. 303, M. C. Dreher publie une étude qui nécessite, de notre part, une réponse.

Nous reconnaissons volontiers que l'ac. lactique, comme le dit M. Dreher, a été discrédité pour une bonne part par la faute même des fabricants et des revendeurs; en effet, que n'a-t-on pas lancé sur le marché sous la dénomination d'acide lactique?

Nous avons sous les yeux un grand nombre d'analyses d'ac. lactiques qui démontrent, *à fortiori*, l'assertion qui précède, quelle que soit leur origine, qu'ils viennent d'Allemagne, d'Angleterre ou d'Amérique.

Souvent, on ne trouve que 25 % d'ac. lactique libre, mais, en compensation, ces acides contiennent des quantités injustifiables de sucre, de dextrine, d'ac. sulfurique et d'ac. nitrique libres, etc., et, en outre, leur teinte est foncée, presque noire.

Comment obtenir de bons résultats avec pareils produits!

D'autre part, il est malheureusement à constater que du jour où les fabricants en général et les industriels allemands en particulier se sont efforcés de fournir un produit irréprochable dont ils pussent garantir et la pureté et la teneur, un nouvel obstacle s'est présenté : on a mésusé du produit, rendant ainsi illusoire le premier progrès réalisé.

Au commencement, on remplaçait simplement le tartre par l'ac. lactique, mais les résultats n'étaient pas brillants.

Or, M. Dreher, alors attaché à mon établissement, ayant conçu l'idée ingénieuse d'ajouter une certaine quantité d'ac. sulfurique exactement calculée au bain chromo-lactique, à l'effet d'utiliser complètement la quantité de bichromate employée, on put croire au début d'une ère nouvelle en teinturerie.

Le procédé, dont la priorité est d'ailleurs contestée de diverses parts à M. Dreher, a été déposé en vue de l'obtention d'un brevet qui est déjà accordé en partie.

Mais, aussi avantageux que soit ce nouveau procédé, il a pourtant ses côtés faibles, le fait même qu'il a été recommandé indifféremment pour toute sorte de laine devait produire un effet plutôt nuisible qu'utile.

De là d'inévitables déceptions!

De nombreuses expériences dans la pratique ont prouvé que l'usage de ce procédé, excellent en soi d'ailleurs, n'est recommandable que pour les laines en bourre et les peignées parfaitement lavées, surtout là où l'on teint sur machine.

La plupart des teinturiers hésitent à employer ce procédé à cause de ses difficultés, consistant notamment à devoir entrer à une température relativement basse et aussi à cause du danger à courir de l'inégale fixation du chrome, défaut qui exclut presque complètement l'emploi de ce procédé pour les filés et pour les pièces.

Le nouveau procédé de M. Dreher pour obvier à la réduction trop vive du chrome, en substituant le sulfate d'ammoniaque à l'ac. sulfurique, n'a guère eu plus de succès que tant d'autres idées mises en avant dans le même but.

Du reste, la même proposition nous a déjà été soumise il y a plus d'un an, mais a été écartée comme peu pratique.

D'ailleurs, de l'aveu même de M. Dreher, cette soi-disant amélioration tombe dans le domaine du brevet précité.

Si cependant M. Dreher profite de l'occasion pour dénigrer systématiquement la *lactéline*, produit que nous avons introduit depuis quelque temps dans le commerce et qui, partout, s'est affirmé avec succès, il se met en contradiction la plus formelle avec les faits acquis, car la consommation toujours grandissante de cet article qui, au surplus, est également déposé, prouve, de reste, que nous avons eu la main heureuse en le lançant sur le marché.

Nous croyons inutile de nous étendre autrement sur la description théorique de ce produit, qui a été faite d'une manière si parfaite par l'étude du Dr Fuchs *Lehnesche Faerberzeitung*, VIIIe année, n° 9.

En ce qui concerne les assertions de M. Dre-

her au sujet de la fabrication de la *lactoline*, elles ne concordent nullement avec les faits.

Si M. Dreher connaissait la fabrication, il se garderait d'avancer, par exemple, que la *lactoline* contient plus de dextrine que l'ac. lactique qui, de l'avis de tout homme compétent, en tant qu'ac. lactique de fermentation, ne peut être débarrassé des dernières traces insignifiantes de dextrine qu'au détriment de sa bonne qualité; en effet, en premier lieu, la *lactoline* se fabrique précisément au moyen de l'acide lactique 50 %; en outre, elle est soumise à un procédé d'épuration supplémentaire; enfin, il est évident que la teneur inévitable de dextrine se réduit proportionnellement à la quotité d'ac. lactique contenue dans la *lactoline*.

Il est tout aussi inexact de dire que le prix de la *lactoline* serait trop élevé comparativement à celui de l'ac. lactique, parce que l'acheteur devrait payer 20 p. de potasse pour 20 p. d'ac. lactique. Abstraction faite de ce que ces proportions ont d'inexact, M. Dreher perd de vue que 20 p. de *potasse* correspondent à 35 p. de *carbonate de potasse*, dont le prix est au moins équivalent au prix de revient des 20 p. d'ac. lactique, sans parler des frais de fabrication plus élevés. Quant aux brèves remarques concernant l'emploi de la *lactoline*, nous nous dispensons d'y répondre, étant donné qu'elles sont trop inexactes.

RÉPONSE A L'ARTICLE DE LA MAISON C. H. BŒHRINGER SOHN SUR L'ACIDE LACTIQUE ET SES SELS COMME MORDANTS

Par M. Ch. DREHER.

Sans m'étendre encore une fois sur les modes d'emploi de l'acide lactique dans le mordançage, traité d'une façon complète et récemment dans les divers journaux, je viens seulement constater que, d'après des expériences faites dans les laboratoires des grandes fabriques de matières colorantes, la lactoline ne donne aucun avantage qu'au fabricant du produit même.

Les Farbwerke de Höchst, par exemple, qui ont rejeté la lactoline, présentée à leur examen par la maison Bœhringer, ne recommandent que l'emploi de l'ac. lactique, mais de préférence avec addition d'ac. oxalique ou d'ac. acétique en place d'ac. sulfurique; l'ac. oxalique surtout égalisant bien mieux que l'ac. sulfurique.

Pour sauver sa lactoline, la maison Bœhringer prétend qu'elle lui revient aussi cher que l'ac. lactique même, avec lequel elle dit la produire, et qu'elle ne contient point de dextrine, c'est-à-dire pas plus que l'ac. lactique lui-même.

Ces affirmations sont inexactes.

Premièrement, la maison Bœhringer ne prépare point la lactoline avec l'ac. lactique prêt pour la vente, mais pendant la fabrication même. Il serait tout à fait extraordinaire du reste qu'un fabricant d'ac. lactique préparât d'abord l'ac. lactique pour en faire ensuite le sel de potasse.

Pour faire comprendre les manipulations inutiles qu'on ferait en opérant ainsi, je donnerai quelques explications sur la fabrication même.

L'ac. lactique se produit par fermentation du sucre à l'aide d'un ferment spécial, le *Bacillus acidi lactici*. Ce bacille ne se développe qu'en bain neutre ou faiblement alcalin, de sorte qu'on est forcé, pour la fermentation, de neutraliser au fur et à mesure l'ac. lactique formé.

En général, on neutralise successivement avec de la craie en poudre et on obtient ainsi une solution de lactate de chaux, laquelle après filtration et concentration par évaporation, est décomposée par l'ac. sulfurique, qui précipite la chaux à l'état de sulfate de chaux et met l'acide lactique en liberté.

Il est clair que pour obtenir un sel de potasse au lieu d'un sel de chaux, on n'a pas besoin de préparer d'abord l'ac. pur ; il suffit pour neutraliser de remplacer la craie par du carbonate de potasse. En outre, on peut préparer aisément le sel de potasse en partant du sel de chaux, et précipitant la chaux sous forme de carbonate de chaux insoluble à l'aide du carbonate de potasse.

Au sel neutre alcalin, il suffit d'ajouter de l'ac. lactique même ou bien la quantité d'ac. sulfurique nécessaire pour mettre en liberté la moitié de l'ac. lactique pour obtenir le sel ac. de potasse, soit la *lactoline*.

Les analyses qui ont été faites ont permis de constater dans la lactoline de la maison Bœhringer la présence de phosphates provenant des sels ajoutés pour alimenter le ferment. Ceci montre que la maison Bœhringer travaille d'après la méthode la plus simple, celle qui consiste à neutraliser par la potasse ou par la soude pendant la fermentation, parce que, si elle préparait d'abord le sel de chaux, les phosphates seraient tous précipités comme phosphate de chaux insoluble dans l'eau et resteraient avec l'excès de craie filtrée.

L'ac. lactique lui-même, par contre, ne contient plus de phosphates ni d'ac. phosphorique ; c'est donc qu'il a été préparé avec le lactate de chaux.

Quant à la dextrine que la lactoline doit contenir, d'après mes analyses, et en quantités très considérables, chacun peut constater lui-même très facilement sa présence.

On n'a qu'à mélanger par exemple 10 centimètres cubes de lactoline avec 90 centimètres cubes d'alcool pur pour remarquer, au bout de quelques heures, un précipité jaunâtre assez fort, qui n'est que de la dextrine, tandis que

l'acide lactique ne donne pas cette réaction.

J'ai encore constaté que la lactoline de la maison Bœhringer n'était point un sel de potasse, mais tout simplement le sel de soude de l'acide lactique ; les deux sels donnent tout à fait le même effet de mordançage, mais le carbonate de soude est bien meilleur marché et coûte à peu près le quart du carbonate de potasse.

Je vais maintenant donner le calcul pour la lactoline comme sel de soude en partant de l'ac. lactique commercial.

Ce sont donc les conditions dans lesquelles se trouve le consommateur pour préparer lui-même sa lactoline.

Dans

100 k. d'acide lactique 50 % à 90 fr.	90 fr.
on met :	
29 k. carbonate de soude à 15 fr...	4 fr. 35
le tout donne (l'acide carbonique s'échappant) :	
112 k. de lactoline, qui coûtent....	94 fr. 35

100 k. de lactoline coûtent donc 84 fr. 20 ; l'économie en préparant la lactoline soi-même est donc de 600 fr. à peu près par 100 k.

De plus, cette lactoline ne contiendra pas les impuretés de la lactoline Bœhringer, tels que les phosphates, la dextrine, etc.

Il va sans dire que la lactoline préparée par le fabricant par la fermentation même revient bien meilleur marché, et puisque le consommateur doit, d'après la maison Bœhringer même, employer pour le mordançage 4 k. au lieu de 3 k. d'ac. lactique, il est clair que les avantages de l'emploi de la lactoline sont uniquement pour ladite maison.

Quant à moi, comme chimiste complètement désintéressé à toute fabrique d'ac. lactique et ne jugeant que strictement d'après mes expériences, je ne peux donc que recommander aux consommateurs d'acheter l'ac. lactique, qui cependant se vend encore assez cher, étant donné le prix de revient de la fabrication, environ 45 fr. les 100 k. à 50 %.

M'étant occupé spécialement, quand j'étais attaché à la maison Bœhringer, de l'emploi de l'acide lactique et de ses sels, il est surprenant que cette maison laisse entendre que je ne connaisse absolument rien à la fabrication de cet acide.

Sous ce rapport, je peux rassurer cette maison : je me suis sérieusement occupé de la fabrication même, et les études que je viens de donner dans la *Farber-Zeitung Lehne* et la *Œstreichischen Chemiker-Zeitung* sur la fabrication de l'acide lactique persuaderont peut-être ces messieurs que je suis mieux renseigné sur la fabrication de l'acide lactique qu'ils ne le croient. Cette fabrication n'est nullement un secret.

J'aime à espérer que sous peu quelques grandes fabriques bien organisées s'occuperont de l'acide lactique et que le prix de vente, par suite, se rapprochera plus du prix de revient qu'il ne l'est aujourd'hui, surtout pour une fabrication qui, au fond, est peu coûteuse, assez simple et avant tout demande très peu d'installations mécaniques.

PROCÉDÉ D'IMPRESSION POUR IMITER LES ARTICLES TISSÉS

Par M. Arthur KŒCHLIN.

La lutte depuis si longtemps engagée entre l'industrie des étoffes nouveauté tissées en couleurs et celle des tissus imprimés, nous a valu ces dernières années un procédé à la fois ingénieux et facile à exécuter, qui, venu d'Angleterre, a ouvert un vaste champ à l'imagination du chimiste toujours désireux de rajeunir la collection si nombreuse déjà des articles obtenus par impression.

Le principe de ce procédé peut se résumer de la manière suivante :

Si on imprime une pièce de tissu avec des rouleaux gravés appliquant fortement l'étoffe contre le presseur, et que tous les rouleaux, le presseur et par conséquent la pièce soient animés de la même vitesse, on obtient une impression nette et qui, lorsque le dessin est au rapport, ne varie plus.

Si, au contraire, le presseur et la pièce marchent à une certaine vitesse, que les rouleaux qui impriment marchent un peu plus lentement, ayant une certaine surface de contact avec l'étoffe, mais ne touchant pas le presseur, l'impression est alors beaucoup moins nette, *traînée*, si l'on peut s'exprimer ainsi, et le dessin a un aspect tout différent, aspect que l'on peut encore faire varier suivant la variation de la différence entre la vitesse à laquelle marche la pièce et celle des rouleaux.

On voit dès à présent le parti que l'on peut tirer de ce procédé, puisqu'il permet de traiter un dessin de bien des manières différentes et permet d'obtenir une collection beaucoup plus nombreuse et plus variée.

Voyons d'abord comment la chose a été réalisée au point de vue mécanique ; nous verrons ensuite les applications qui en ont été faites au point de vue décoratif :

Prenons, par exemple, une machine ordinaire à six couleurs avec laquelle nous voulons imprimer en traînant un dessin à quatre couleurs (fig. 215).

Le premier et le sixième rouleau sont des rouleaux non gravés, marchant à la même

vitesse et munis de roues dentées de 29 dents. On les applique fortement contre le presseur, sans y adapter de châssis à couleurs, et ils ne servent qu'à entraîner la pièce, le premier avant, le sixième après l'impression.

Les quatre autres rouleaux 2, 3, 4, 5, sont gravés, munis de châssis à couleurs et de roues dentées de 35 dents, par exemple, de manière que leur vitesse soit moindre que celle des rouleaux 1 et 6. Ils ne touchent pas le presseur et de petites roulettes A, B, C, D, E, que l'on peut, au moyen de vis boulonnées, rapprocher ou éloigner du presseur, règlent la surface de contact de la pièce et des rouleaux. Quand on traîne à plus de trois rouleaux, cette surface de contact a une grande importance, car si elle est trop grande, la pièce se déchire, parce qu'elle doit déjà entrer très tendue sous le premier rouleau.

Ainsi, comme le montre la figure ci-dessous, la

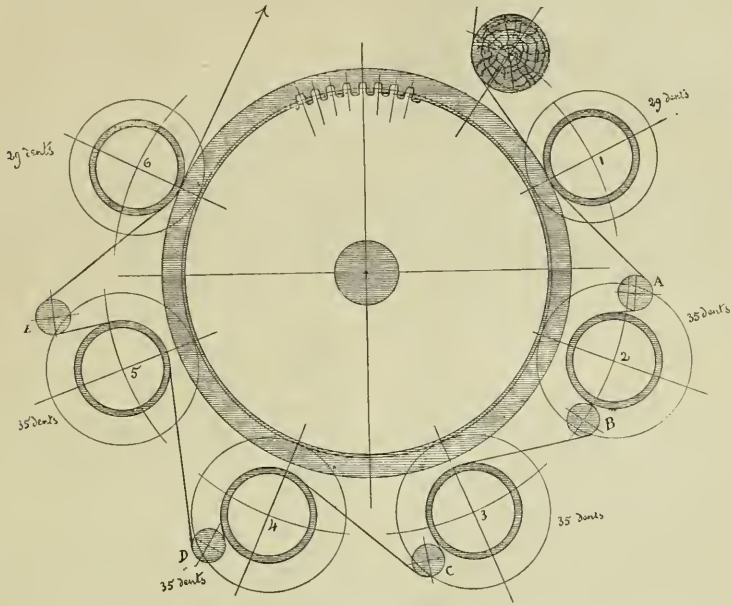


Fig. 215. — Schéma de la machine à imprimer les imitations dans les tissus.

pièce est entraînée par le premier rouleau, qui est appliqué contre le presseur, puis elle passe sur la roulette A, se trouve ensuite en contact avec le deuxième rouleau, qui l'imprime en traînant (puisque sa vitesse est plus petite que celle de la pièce), est reprise par la roulette B et ainsi de suite s'imprime sur le troisième rouleau, passe sur la roulette C, le quatrième rouleau, sur la roulette D, le cinquième rouleau, sur la roulette E et est enfin reprise par le sixième rouleau, appliqué contre le presseur, et puis est séchée dans la chambre chaude.

Les rouleaux 1 et 6 doivent avoir le même diamètre, qui peut différer de celui des rouleaux 2, 3, 4 et 5. Comme les rouleaux qui impriment et traînent ne doivent pas toucher le presseur, on les en éloigne au moyen de petites pièces de bois, façonnées *ad hoc*, placées entre les encoches du bâti de la machine et le mandrin.

Pour cette fabrication, on choisit des dessins sans fond, assez écartés, ayant une gravure ordinaire; l'épaisseur de la couleur doit être moyenne.

Pour les dessins de plus de trois couleurs, le rapport est assez difficile à tenir.

Si l'on veut obtenir un effet plus traîné, il suffit de prendre, pour les rouleaux 1 et 6, des roues dentées de 25 dents, au lieu de 29, et de laisser aux autres rouleaux des roues de 35 dents. De cette manière, la pièce marche plus vite, les rouleaux qui impriment conservent leur vitesse, donc le traînage est plus fort.

De même si l'on veut, non pas traîner, mais appliquer les couleurs à la surface du tissu (sur tissu façonné seulement), on emploie le dispositif indiqué par le dessin, avec la seule différence que les rouleaux 1 et 6 et les rouleaux 2, 3, 4, 5, doivent tous avoir des roues dentées égales.

On peut également imprimer avec le sixième rouleau, à condition toutefois que la couleur

qu'il imprime ne doive pas rapporter avec celles qu'impriment les rouleaux qui traînent (un petit pois couvert, par exemple).

Cet article, intéressant sur calicot, l'est plus encore sur tissus façonnés, mais il faut que le dessin formé par le tissu ait assez de relief et soit assez rapproché pour que la couleur ne touche pas le fond uni de l'étoffe et que les reliefs seuls soient couverts.

On obtient de jolis effets en traînant avec un rouleau mille-points du noir, du bleu ou n'importe quelle autre couleur sur un tissu façonné. De cette manière, le relief seul s'imprime, le fond reste blanc et on a absolument l'illusion du tissé couleur. Mais ce procédé est impitoyable pour le tisseur, car chaque défaut de tissage, presque invisible dans le tissu blanc, apparaît aussitôt dans la marchandise traînée.

Si l'on ne traîne qu'une couleur, la disposition est très simple. En nous reportant au croquis ci-joint, la pièce passera sous le premier rouleau, sur la roulette A, s'imprimera sur le deuxième rouleau, ira ensuite sur la roulette B, puis sera entraînée par le sixième rouleau.

L'article une couleur sur tissus façonnés a plusieurs applications :

On peut plaquer en noir d'aniline à la hot-flue, trainer du blanc rongeant, développer et finir, ou bien plaquer en naphtol, traîner du blanc et teindre en naphtylamine diazotée.

On peut aussi traîner du blanc rongeant sur bleu cuvé ou sur gris et modes alizarine, et imprimer un pois ou un objet foncé en camaïeu (échantillons n° 67 et 68).

Les dessins plusieurs couleurs réussissent très bien sur noir d'aniline ou bien on peut plaquer un tissu façonné en noir d'aniline, imprimer un dessin deux ou plusieurs couleurs (par exemple un dessin couvert formé de picots et de petites hachures) ; on développe le noir et finit, puis on traîne du noir d'aniline sur le relief, oxyde et finit.

Indépendamment des nouveautés qu'il permet d'obtenir, ce procédé est également économique ; on emploie en effet beaucoup moins de couleur, celle-ci restant tout à fait à la surface du tissu, au lieu de pénétrer. Ce sont tous ces avantages qui lui ont assuré une existence déjà assez longue, en attendant qu'il soit détrôné par la nouveauté de demain.

NOUVELLES COULEURS

Rouges pour soie R et G (*Badische*).

Ces deux matières colorantes appartiennent à la classe des couleurs azoïques. Elles teignent la soie sur bain de savon coupé et donnent des nuances vives et nourries.

Les échantillons n°s 65 et 66 ont été teints : la marque G avec 4 % et la marque R 5 % de couleur, sur bain de savon coupé à l'acide sulfurique, avivage acétique.

La **marque G** présente comme composition et propriétés les plus grandes analogies avec le ponceau acide (β-naphtylamine sulfonée + β-naphtol).

Les teintures obtenues possèdent une assez bonne solidité à l'eau ; elles résistent très bien aux acides (HCl 1/5 est sans action) et aux alcalis (NH^3 1/5) ; elles supportent un léger savonnage à froid, mais la résistance au foulon est insuffisante. La solidité à la lumière est celle du ponceau acide, c'est-à-dire suffisante pour les articles ne demandant pas une solidité spéciale.

Réactions. — Le produit commercial est une poudre rouge vermillon, soluble dans l'eau en rouge orangé, les solutions froides se prennent en une masse gélatineuse. La solution alcoolique est orangée.

La solution aqueuse donne avec HCl un précipité brun gélatineux ; par la soude caustique en excès, précipité incomplet rouge brun. Dans l'acide sulfurique concentré, la couleur se dissout en rouge fuchsine ; par dilution, il se forme un précipité brun sale.

Par $SnCl^2 2HCl$ à l'ébullition, la liqueur est décolorée.

La solution aqueuse, neutre, acide ou alcaline, ne cède rien à l'éther ou au chloroforme ; elle n'est pas précipitée par la magnésie à l'ébullition.

Le type commercial renferme 20 % de chlorure de sodium.

La **marque R** donne sur soie une nuance plus violacée et plus pure que la roccelline ; la solidité à l'eau est assez bonne et comparable à celle de cette couleur ; la solidité aux acides (HCl 1/5) est très bonne ; les nuances virent au violet rouge sous l'influence des alcalis (NH^3 1/5) et au savonnage ; la résistance au foulon est également insuffisante ; par contre, les teintures offrent une bonne résistance à la lumière ; elles sont en cela bien supérieures à celles obtenues avec la roccelline et peuvent être comparées à l'azofuchsine G de Bayer et à la crocéine brillante 9B de la Manufacture Lyonnaise.

Réactions. — Le produit commercial est une poudre brun rouge, peu soluble dans l'eau froide, soluble à chaud en rouge cerise, cristallisant facilement par refroidissement. La solution alcoolique est rouge.

La solution aqueuse donne avec HCl un précipité grenat ; la soude caustique fonce la nuance et la fait virer au violet rouge.

Dans l'acide sulfurique concentré, la couleur se dissout en bleu violacé ; par dilution, il se forme un précipité brun.

Par $SnCl^2 2HCl$ à l'ébullition, la liqueur est décolorée.

La solution neutre, acide ou alcaline, ne cède rien à l'éther ou au chloroforme ; elle n'est pas précipitée par la magnésie à l'ébullition (différence avec la roccelline).

Le type commercial renferme 25 % de sulfate de soude comme coupage.

La marque G se laisse facilement ronger à blanc avec la poudre de zinc ; la marque R moins facilement, les nuances foncées laissent un fond chamois. S.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 13 juillet 1898.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Nœlting, Grandmougin, Grosheintz, Kopp, Oscar Schmerber, Cam. Schœn, Wild, Wyss, Zübelen, Freyss ; total : dix membres.

M. Nœlting préside, en l'absence de M. Albert Scheurer.

Après lecture du procès-verbal de la dernière séance, M. Nœlting souhaite la bienvenue à M. Zübelen, comme nouveau membre du comité.

Le comité de mécanique ayant désigné MM. Lévy et Duméril pour examiner le nouveau système de flambage de M. Binder, demande la collaboration de deux membres du comité de chimie. Le comité prie MM. Albert Scheurer et E. Jaquet de s'adjoindre aux délégués du comité de mécanique.

M. L. d'Andiran signale, dans une lettre du 9 juillet 1898, un nouvel appareil dessiccateur rapide imaginé par M. Alph. Huillard, de Suresnes (1). Cet appareil a pour but de sécher les produits de consistance pâteuse ou sirupeuse dans le laps de temps le plus court, à une température relativement basse et sans altérer la nature du produit. Le système consiste à entraîner sur une toile métallique sans fin, que l'on fait passer dans le produit fluide, de faibles quantités de matière; la toile est amenée automatiquement dans un courant d'air chaud qui la dépouille de toute son humidité et soumise ensuite à l'action de batteuses et de brosses pour en détacher le produit sec adhérent. La matière séchée forme de brillantes paillettes, qui offrent un aspect beaucoup plus flatteur que celui obtenu par les opérations de broyage.

Les avantages de ce système de dessiccation résideraient dans la simplicité du traitement et la rapidité de la dessiccation qui prévient souvent une décomposition partielle de la matière, une production élevée comparativement aux procédés utilisés jusqu'à présent dans le même but.

Plusieurs échantillons d'extraits de bois de teinture, de tannin, d'albumine et de colorants, coupés à la gélatine, préparés avec cet appareil, accompagnent la brochure descriptive de l'appareil de M. Huillard.

M. Nœlting donne lecture d'un rapport de M. Albert Brylinski sur le mémoire devise *Cedila*, concourant aux prix nos 13, 23, 17 et 30 des arts chimiques : *emploi en teinture des sels des métaux du groupe du cérium.*

Le peroxyde de cérium, fixé sur tissu, constitue un jaune dont la solidité au soleil est faible. Cette couleur résiste très mal à l'action d'une lessive composée de :

5 gr. savon de Marseille
5 gr. sel de soude Solvay } 1 heure à 100°
1000 gr. eau

L'utilisation du cérium comme mordant destiné à la teinture en campêche ne donne que des tons bistres, tandis que le mordant de fer donne, dans les mêmes conditions, un beau noir. L'auteur préconise l'emploi des sels de cérium comme moyen général pour fixer les couleurs d'aniline; or, l'expérience démontre que les couleurs d'aniline, non susceptibles de se fixer sur mordant, ne se fixent pas davantage en présence de cérium.

En résumé, l'application de ce métal en teinture n'a donné, jusqu'à présent, que des résultats peu intéressants. C'est la confirmation des résultats antérieurement obtenus par divers auteurs (voir Witt, Albert Scheurer et Albert Brylinski, et plusieurs autres notes éparses) (1).

Le mérite qui revient à l'auteur du mémoire consiste à avoir signalé le cérium comme un produit accessible à l'industrie tinctoriale. Plusieurs membres faisant observer que la séparation industrielle des métaux du groupe du cérium au moyen de leurs peroxydes (procès-verbal du 9 mars 1898) était déjà connue avant la remise du mémoire, il reste à rechercher si l'auteur en est l'inventeur, ou s'il ne donne cette séparation qu'à titre de renseignement. La décision concernant une récompense à décerner à l'auteur pour ces deux points est remise à la prochaine séance.

Le comité estime que la publication au Bulletin d'une partie du mémoire *Cedila* et du rapport de M. Brylinski, quoique ne signalant aucun résultat favorable, offre de l'intérêt, en raison de l'actualité de cette question, et en demande l'impression.

MM. Albert Scheurer et Albert Brylinski présentent une note sur le dosage, par le procédé d'extraction à l'acide acétique, de l'indigo fixé sur tissu. Les expériences portent sur quatre échantillons de chacune des trois nuances qui sont : le bleu moyen, une trempe; bleu foncé, deux trempes; gros bleu, quatre trempes. L'analyse, faite par la méthode à l'acide acétique décrite par M. Brylinski dans le *Bulletin de la Société industrielle* (2), donne, en moyenne :

0 gr. 51 indigo fixé par mètre carré de tissu, ou 5 gr. par kil. de tissu, pour le bleu moyen;
1 gr. 20 indigo fixé par mètre carré de tissu, ou 12 gr. par kil. de tissu, pour le bleu foncé;
2 gr. 18 indigo fixé par mètre carré de tissu, ou 22 gr. par kil. de tissu pour le gros bleu.

Le tissu choisi pour cette étude est le 75/26 alsacien, pesant, par 100 mètres, 9 k. 300.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1897, p. 160.

(1) Je retrouve dans ma correspondance avec le regretté Horace Kœchlin, quelques indications relatives à l'emploi du cérium comme mordant. Horace Kœchlin pensait que ce métal pouvait rendre de réels services dans certains cas et qu'il convenait surtout aux couleurs dérivées de l'ac. gallique : gallocyani-gallacérine ainsi qu'à l'aligarine et aux alizarines cyanées.

Horace Kœchlin fixait le cérium à l'aide du stannate de soude. Avec le chlorure de cérium à 20 gr. par litre et la gallamine, il avait obtenu un beau noir. A la concentration de 5 à 6 gr. on avait des nuances moyennes.

(2) Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 52. L. L.

Le comité demande l'impression de ces expériences au Bulletin, accompagnée d'échantillons de tons d'indigo soumis à l'essai.

Lecture est donnée *in extenso* d'un mémoire de MM. Albert Scheurer et Albert Brylinski, sur l'action de la lumière sur les couleurs et le moyen de mesure, qui fait suite à un exposé général publié sous le même titre dans le Bulletin d'avril-mai 1898, page 119 [1].

Après avoir brièvement rappelé le procédé de dosage décrit dans le travail précédent, les auteurs exposent un nouveau moyen de mesure actinométrique, basé sur la quantité d'indigo détruite par l'insolation. On commence par préparer des normes d'indigo, petit bleu, bleu moyen et bleu foncé, déterminé par dosage à l'acide acétique la quantité d'indigo livé sur le tissu par unité de surface. On insole ensuite, par tâtonnement, ces normes jusqu'à destruction du quart, de la moitié, des trois quarts de l'indigo en présence. On détermine ensuite la quantité d'indigo resté intact sur ces échantillons, par unité de surface ; connaissant la quantité primitive d'indigo, on en déduit celle qui a été détruite par les rayons solaires. On crée ainsi, une fois pour toutes, des types dont on connaît exactement la valeur d'insolation et qui servent à évaluer par comparaison, avec toute l'exactitude que l'œil comporte, la valeur d'une insolation quelconque faite pendant une période donnée sur les normes d'indigo.

Connaissant la valeur de l'unité actinique, par rapport à la quantité d'indigo détruit, on arrive à rattacher ces insolations à une base scientifique.

Les auteurs cherchent à réaliser cette détermination au moyen de l'appareil Marchand et admettent provisoirement, comme unité actinique, le centimètre cube d'acide carbonique, dégagé par centimètre carré de surface d'insolation et ramené à 0°, à la pression de 760 mm. Les essais d'insolation se font sous verre, en présence des trois normes d'indigo et avec le contrôle de l'appareil Marchand : on arrive ainsi à exprimer la valeur d'une insolation en fraction de gramme d'indigo détruit par mètre carré et en centimètres cubes d'acide carbonique dégagés par centimètre carré d'insolation ; rien n'est plus facile que de traduire cette dernière donnée en calories ou en toute autre unité actinique, si l'on veut donner une expression scientifique à ce genre d'expériences.

Les chiffres moyens résultant de nombreuses expériences sont les suivants :

	Perte d'indigo par mètre carré.	Volume d'acide carbonique dégagé par centimètre carré de surface d'insolation et pour un même poids d'indigo détruit.
	gr	cc.
Insolation 1/4...	0.166	78.0 pour le 1er quart
— 1/2...	0.25	79.5 pour le 2e quart
— 3/4...	0.36	123.5 pour le 3e quart

L'écart considérable des indications de l'appareil Marchand entre la seconde et la troisième insolation est dû, incontestablement, à l'enduit protecteur formé par les produits de destruction de l'indigotine, qui restent en présence pendant la durée de l'expérience.

Les auteurs donnent des détails très précis sur le fonctionnement et la marche de l'appareil Marchand et ont enregistré les expériences actinométriques faites avec cet appareil pendant une série de mois d'été, d'automne et d'hiver, afin que l'on puisse se rendre compte des variations qui se produisent d'un jour à l'autre dans cet ordre de phénomènes. Les écarts diurnes considérables entre les effets actiniques maximum et minimum qui se produisent dans l'espace d'un mois, par exemple, en août 1897 : maximum d'acide carbonique dégagé en une heure, 6 c. c. 20, minimum 0 c. c. 09, démontrent à quel point est vicieux le système généralement employé et qui consiste à définir la résistance d'une couleur par le nombre de jours d'exposition à la lumière qu'on lui a fait subir.

Le comité demande l'impression au Bulletin de ce travail très intéressant, accompagné d'échantillons des normes d'indigo.

M. P. Dosne présente un mémoire volumineux sur un essai d'actinométrie appliqué à la détermination de la solidité des couleurs à la lumière. L'auteur ayant demandé à le revoir pour le compléter, l'a résumé, pour prendre date, dans les quelques lignes suivantes :

Déterminer, sous forme de tables pour la latitude du lieu de l'essai et pour tous les jours de l'année que l'on suppose à ciel parfaitement pur, la force solaire moyenne diurne, la force solaire de l'heure de midi, les intensités relatives de chaque heure du jour par rapport à celle de midi (l'auteur, comme exemple, a dressé ces tables pour les latitudes de Rome, Paris, Saint-Pétersbourg, Mulhouse). L'unité photochimique adoptée est le *phote*, qui est le produit de la durée du jour moyen par le degré actinométrique conventionnel de Montsouris, autrement dit celui marqué par un instrument construit et gradué de telle façon qu'il marque, pour des journées de douze heures, une moyenne diurne de 100° en dehors de notre atmosphère.

L'expression rationnelle de la solidité d'une couleur à la lumière s'énonce en photes et non plus en jours d'insolation : des échantillons exposés trois jours aux radiations solaires avant qu'ils se soient fanés seront donc cotés, si le ciel est parfaitement pur pendant ce temps, par le nombre des photes correspondant des tables, mais comme cet état météorologique est exceptionnel, il suffira, par une mesure actinométrique, de déterminer le coefficient de sérénité des jours ou des fractions de jour pendant la durée de l'essai pour l'appliquer comme facteur au nombre de photes des tables.

Si, pour les trois jours x, y, z, les coefficients sont 0,3, 0,7, 0,4, la solidité sera exprimée par $(0,3\,p + 0,9\,p' + 0,4\,p'')$ photes, $p\,p'\,p''$ étant les photes des tables pour les jours $x\,y\,z$.

En supposant qu'au lieu d'être exposés tous les jours, les échantillons ne le soient que de 8 h. à midi, cette expression devient $(0,7\,m\,i^9 + i^{10} + i^{11} + 0,3\,m'\,i^{9'}\,i^{10'}\,i^{11'} + 0,4\,m''\,i^{9''}\,i^{10''}\,i^{11''})$ photes, $i^9\,i^{10}\,i^{11}$, $i^{9'}\,i^{10'}\,i^{11'}$, $i^{9''}\,i^{10''}\,i^{11''}$, étant les intensités de la 9e, la 10e et la 11e heure par rapport à celle de midi des jours x, y, z ; $m\,m'\,m''$ étant les intensités de l'heure de midi pour les jours x, y, z.

Pour déterminer le coefficient de sérénité, on se sert d'un thermo-actinomètre à distillation à lecture directe ou de tout autre actinomètre réglé pour qu'à l'aide d'un facteur approprié il donne, pour les jours parfaitement purs, un chiffre équivalent à celui des tables. On peut aussi s'en dispenser dans les pays où des mesures actinométriques régionales diurnes ou mieux trihoraires seraient publiées sous forme de coefficients de sérénité dans les journaux quotidiens, comme on le fait pour la température, la pression, etc.

1. Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 271.

Pour appliquer cette méthode à l'établissement d'une liste de la solidité comparée des couleurs existantes, il faut s'entendre sur la hauteur du ton moyen qui doit caractériser tacitement chaque couleur, soit par des types cherchés et repérés sur un spectre solaire de dimension convenue, soit par un procédé colorimétrique s'adaptant à des colorants très bien définis et parfaitement dosés. Le moment peu précis du fanage d'une couleur entrainant fatalement une erreur variable avec chaque observateur, il s'ensuit qu'on est autorisé à se servir de mesures actinométriques qui n'ont pas une rigueur absolue et à négliger les différences résultant de la mesure des radiations solaires par leur effet thermique et non chimique, l'une et l'autre méthode d'ailleurs appliquée à la complexe lumière blanche n'étant pas exempte de critique.

M. Cam. Schœn rend compte de l'examen du pli cacheté n° 787, de M. E. - A. Fourneaux (séance du 13 avril 1898) et de la note additionnelle. Ces plis contiennent deux formules de couleur servant à obtenir des imitations de genre broché sur tissu.

La première formule :

	Précipité W P.
5 k. amidon blanc	2 k. colophane
5 l. eau	1 l. 4 NaOH 25°
30 l. eau d'adragante	20 l. eau. Dissoudre et ajouter :
50 l. *précipité W P.*	1 k. sulfate alumine
5 l. soude caustique 25°	10 l. eau
5 l. essence térébenthine	
1/2 l. cire du Japon	
ajouter à froid :	
30 l. eau albumine sang	
10 l. eau d'adragante	
5 l. glycérine	

donne sur noir ou nuances foncées un effet de broché assez joli et ne durcissant pas le tissu.

Avec la seconde formule, on peut obtenir un effet analogue sur blanc ou nuances claires :

	Blanc de zinc préparé
2 k. *Blanc de zinc préparé*	30 k. blanc de zinc
2 l. phosphate alumine pâte	2 l. huile de coton
1 l. eau d'adragante	10 l. eau albumine sang
1 l. eau albumine œufs.	56 l. empois d'amidon.

L'addition de phosphate d'alumine donne un blanc couvrant assez bien. Les deux couleurs résistent au lavage et se prêtent à la fabrication de genres bon marché.

Lecture est donnée d'un pli cacheté, n° 958, de M. Paul Dosne, à Aglié, déposé le 10 mars 1897 et ouvert, sur sa demande, dans la séance du 29 juillet 1898. L'auteur décrit un procédé d'impression de couleurs métalliques au rouleau, adapté spécialement pour le genre réserve sous noir d'aniline.

On mélange à de la gélatine chaude à 20 °/₀ la moitié de son poids de poudre métallique, de préférence l'aluminium, ajoute 200 gr. d'acétate de soude par litre, imprime à chaud, avec un rouleau préalablement chauffé, sur tissu préparé en noir d'aniline, et vaporise. L'enlevage brillant obtenu est très délicat et nécessite des modifications dans le traitement ultérieur du tissu. La gélatine concentrée n'étant imperméable qu'à chaud, on la coagule, sans obtenir toutefois une grande résistance, par un rapide passage à froid dans un bain d'alun à 5 °/₀ et de bichromate de potasse à 5 °/₀; ce dernier a pour but de porter le noir à son maximum d'intensité. (Le passage en soude ou craie est supprimé). Ensuite, on rince au large à froid, savonne dans un bain de savon non alcalinisé et termine par un second et dernier rinçage. Cet article n'est lavable qu'avec beau coup d'art.

Le directeur du journal *la Revue des produits chimiques* demande, dans une lettre du 6 juin 1898, l'échange de cette publication avec le Bulletin. Le comité, après avoir pris connaissance d'un fascicule de cette revue, décide qu'il n'y a pas lieu de donner suite à cette proposition.

Dans une lettre du 16 mai 1898, M. J. Meyer, de Brooklyn (N.-Y.), informe la Société qu'il a imaginé un système de production de photographies inaltérables sur tissus. La fixation de l'argent se fait sans l'aide de développateur, à n'importe quelle lumière; l'auteur se déclare prêt à communiquer son procédé aux intéressés.

Le comité d'organisation du troisième congrès international de chimie appliquée, devant avoir lieu du 28 juillet au 2 août prochain, à Vienne, invite la Société à prendre part à ce congrès. Les questions du domaine de l'industrie des toiles peintes et des matières colorantes, qui y seront discutées, présentent un grand intérêt pour nombre de membres de la Société; le comité exprime l'opinion qu'il serait désirable de voir un de ses membres participer à ce congrès. — Une décision sur ce sujet sera prise très prochainement.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures 3/4.

ROUEN. — *Séance du* 8 *juillet* 1898.

La séance est ouverte à 5 h. 1/4.

Sont présents : MM. Jean Reber, président; Baumann, Émile Blondel, Buguet, Courtonne, André Dubosc, Faure-Biguet, Gascard père, Gascard fils, René Kœchlin, Kohn, Lailler père, G.-A. Le Roy, L. Monet, Piequet, Henri Schultz.

Le Bureau de la Société communique au Comité de chimie une lettre adressée à la Chambre de commerce de Rouen par M. Doumer, gouverneur de l'Indo-Chine (1), dans laquelle il fait part des essais de culture en grand du *Cây-Dà*, entrepris à la suite des études de notre collègue M. Piequet. Plusieurs fabriques d'extraits colorants ont déjà, à la suite de la lettre de M. Doumer, fait des commandes de quelques tonnes de cette écorce, afin de se rendre compte de l'avantage qu'il pourrait y avoir à les traiter en France au lieu de faire venir de Cochinchine l'extrait préparé, comme cela se fait pour le cachou, que le *Cây-Dà* serait destiné à remplacer.

Une lettre de Vienne invite la Société industrielle à se faire représenter au IIIe Congrès international de chimie appliquée. Sur les indications du Comité de chimie, le Bureau de notre Société a demandé à nos collègues, MM. Brandt et Kurz, qui habitent l'Autriche, de vouloir bien représenter la Société industrielle de Rouen à ce congrès.

M. Piequet entretient le Comité de la dénaturation de l'acide acétique. On espérait que la régie, en présence des nombreuses protestations qui se sont produites, renoncerait à l'idée au moins étrange de faire ajouter aux acides acétiques industriels 5 grammes de phénol par litre, mais elle prétend aujourd'hui rendre effectif ce que l'on ne considérait que comme un simple projet.

Les membres du Comité que cette question intéresse apporteront à la prochaine séance les documents nécessaires pour formuler une nouvelle pro-

(1) Voy. *R. G. M. C.*, ce numéro, p. 400.

testation que l'on priera la Chambre de commerce de vouloir bien appuyer, comme elle l'a fait déjà l'an dernier.

M. Jean Reber rappelle au Comité, suivant une lettre du Comité de l'Exposition de 1900, qu'il sera créé une section rétrospective spéciale à la chimie pure et appliquée. Ceux de nos collègues qui pourraient participer à cette intéressante partie de l'Exposition sont priés de vouloir bien s'adresser soit au Comité de chimie, soit au Bureau de la Société industrielle.

La séance est levée à 6 h. 3/4.

REVUE DES JOURNAUX

Par MM. DEMONGET, FOREL, LEVY et REVERDIN

MATIÈRES COLORANTES. — Synthèse générale des matières colorantes de l'indigo, par **RUBIN BLANK** (*Ber.* **31**, p. 1812). — L'auteur a été amené à la suite de ses observations à essayer, pour la formation du noyau indoxylique, l'emploi de l'*acide anilidomalonique*

$$C^6H^5.NH.CH(COOH)^2$$

Mais comme cet acide est par lui-même peu stable et que d'autre part ses sels sont difficilement fusibles, il s'est adressé de préférence à ses éthers, et il a constaté que ceux-ci fournissaient, sans aucun agent de condensation, le noyau indoxylique avec élimination d'alcool. La réaction, qui peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^6H^5.NH.CH\begin{cases}CO^2R\\CO^2R\end{cases} = R.OH + C^6H^4\begin{cases}NH\\CO\end{cases}CH.COOR$$

commence déjà à 200°; les dérivés correspondants des anilines substituées et des amines aromatiques réagissent de la même manière. L'éther de l'acide indoxylique peut être facilement transformé en indigo, car l'acide indoxylique obtenu par saponification s'oxyde d'une manière nette en indigo par l'action de l'air ou des oxydants sur sa solution alcaline. Il y a probablement dans cette réaction départ de l'acide carbonique de l'acide indoxylique qui passe à l'état d'indoxyle pour être oxydé ensuite en indigo :

$$C^6H^4\begin{cases}NH\\CO\end{cases}CH.COOH \longrightarrow C^6H^4\begin{cases}NH\\CO\end{cases}CH^2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C^6H^4\begin{cases}NH\\CO\end{cases}C = C\begin{cases}NH\\CO\end{cases}C^6H^4$$

La facilité avec laquelle les acides indoxyliques se transforment en matières colorantes de l'indigo permet de se passer de la cuve et de développer la couleur directement sur la fibre.

L'application industrielle de cette synthèse a été entreprise par la fabrique de couleurs d'aniline Léopold Cassella et C° à Francfort-sur-Mein.

Dans la partie expérimentale du mémoire que nous résumons, nous trouvons encore les indications pratiques suivantes.

Les éthers de l'acide aminomalonique s'obtiennent facilement par l'action des amines aromatiques sur les éthers des acides chlor. ou brom-maloniques.

$$Ph.NH^2 + CHX(CO^2R)^2 = Ph.NH.CH(CO^2R)^2 + HX$$

L'*éther de l'acide anilidomalonique* peut être préparé comme suit :

On mélange 239 gr. de l'éther éthylique de l'acide brom-malonique avec 184 gr. d'aniline; le mélange se trouble aussitôt et il se dépose du bromhydrate d'aniline; on laisse en contact 1 à 2 jours, puis on ajoute de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique et on agite. Le sel d'aniline passe en solution, tandis que l'éther se dépose sous la forme d'une huile qui se concrète au bout d'un certain temps; on obtient finalement par cristallisation dans l'alcool étendu l'éther fusible à 45°. L'auteur a préparé de la même manière l'*éther éthylique de l'acide* p.-*tolylidomalonique* fusible à 55° et celui de l'*acide* β-*naphtylaminomalonique* en employant comme dissolvant de la β-naphtylamine l'alcool bouillant.

Pour transformer l'éther anilidomalonique en *éther indoxylique*, on le chauffe dans un ballon au bain d'huile maintenu à 260-265°; on chauffe environ 10 minutes, puis on refroidit à 100° et on fait bouillir avec le double volume d'alcool absolu. On laisse après refroidissement reposer la solution encore 1/2 heure pour faciliter le dépôt en cristaux jaunes d'un produit secondaire; on filtre et on retire de la solution l'éther indoxylique, en ajoutant avec précaution de l'eau; cet éther purifié par cristallisation dans l'alcool étendu possède les caractères indiqués par A. von Baeyer, à l'exception du point de fusion qui est de 4 à 5° plus bas, 116-117°.

L'*éther de l'acide* p.-*tolylindoxylique* préparé de la même manière fond à 135-136°; il fournit par saponification l'*acide* p.-*tolylindoxylique* dont les sels donnent par l'action de l'air le *p*.-tolylindigo, lequel est très semblable à l'indigo naturel, quoique un peu plus facilement soluble.

En chauffant une solution d'éther de l'acide *p*.-tolylindoxylique dans l'acide sulfurique concentré, l'auteur a obtenu un acide p.-*tolylindigosulfonique*, bleu verdâtre.

Le β-*naphtylindigo* préparé de la même manière que les autres indigos est identique à celui que Wichelhaus avait obtenu en 1892 au moyen de la β-naphtylamine et de l'acide chloracétique. L'auteur signale le fait que la solution alcoolique de cet indigo est bleu à la lumière directe, tandis qu'elle est verte à la lumière réfléchie; il en est de même de la solution dans l'aniline; quant à la solution dans l'acide sulfurique concentré, elle est d'un beau bleu verdâtre. T. R.

Sur la constitution du sesquichlorhydrate de l'acide prussique et sur son emploi en synthèse, par **L. GATTERMANN** et **K. SCHNITZSPAHN** (*Berichte d. deutsch. chem. Ges.*, t. XXXI, p. 1770). — La synthèse des aldéhydes au moyen de l'acide prussique a engagé les auteurs à étudier un composé décrit autrefois par Claisen et Matthews, le *sesquichlorhydrate de l'acide prussique* ($2HCN + 3HCl$), qu'on obtient facilement en faisant passer de l'acide chlorhydrique dans un mélange d'acide prussique et d'éther acétique; ils sont arrivés à en tirer la constitution qui serait celle d'une *dichlor-methylformamidine*.

$$C\begin{cases}H\\=NH\\NH.CHCl^2\end{cases} \quad HCl$$

En faisant réagir ce composé en présence du chlorure d'aluminium sur le benzène et sur le toluène, ils ont obtenu la benzhydrylformamidine et la tolhydrylformamidine. En le faisant réagir sur la diméthylaniline, les auteurs espéraient obtenir la tétraméthyldiaminobenzhydrylamine, c'est-à-dire la leucobase de l'auramine. Les premiers essais

faits en présence de chlorure d'aluminium ont montré que l'on pouvait se passer de cet agent de condensation, mais au lieu d'arriver à la leucobase en question, les auteurs ont obtenu celle du *violet cristallisé*, soit l'*hexaméthyltriamidotriphénylméthane*, ce qui fait supposer que dans cette réaction le dérivé de la benzhydrylamine formé en premier lieu a réagi encore avec une troisième molécule de diméthylaniline.

$$(CH^3)^2N.C^6H^4\boxed{H + H^2N}CH.[C^6H^4.N(CH^3)^2]^2$$
$$= NH^3 + [CH\,C^6H^4N(CH^3)^2]^3$$

La leuco en question a été préparée en chauffant au bain d'huile, à 120-130°, 5 gr. de sesquichlorhydrate de l'acide prussique avec 15 c. c. de diméthylaniline pendant 3 heures; le produit de la réaction coulé dans l'eau a été rendu alcalin et distillé à la vapeur d'eau pour chasser l'excès de diméthylaniline; le résidu après purification et cristallisation fournit la base sous la forme d'aiguilles blanches, fusibles à 173° en un liquide bleu foncé. Cette méthode fournit 80 °/₀ de la théorie. F. R.

Application de l'acide nitro-chlorhydrique dans l'industrie, par **A. ZIDOFF** (Extrait du journal technique russe : ТЕХНИЧЕСКІЙ СБОРНИКЪ). — L'acide nitro-chlorhydrique s'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange de nitrite et de chlorure de sodium.

Il se forme un liquide rouge brunâtre, qui se compose en majeure partie d'acide nitro-chlorhydrique et chlorhydrique. Ce liquide distille à 105-119° C. Son poids spécifique varie de 1,15 à 1,202 à 17° C. Comme cette réaction donne lieu au dégagement de NO, on peut croire que la réaction s'accomplit d'après l'équation suivante :

$$3NaCl + 3NaNO^2 + 3H^2SO^4 =$$
$$3Na^2SO^4 + H^2Cl[NO^2]^2 + H^2O + HCl + NO.$$

L'acide nitro-chlorhydrique est un acide fort capable de corroder le platine et d'éliminer l'acide chlorhydrique de ses composés.

Il est stable et peut être distillé sans décomposition ; son sel d'argent est soluble dans l'eau.

On obtient encore l'acide nitro-chlorhydrique en laissant réagir l'acide chlorhydrique gazeux sec sur N^2O^5. Cette manière de procéder représente, peut-être, la méthode la plus rationnelle pour préparer le produit industriellement. Suivant les proportions relatives des réactifs indiqués, il se forme soit principalement des produits gazeux, soit le liquide rouge brunâtre. L'acide nitro-chlorhydrique est tout à la fois un acide fort, un moyen oxydant, et, dans quelques cas, un moyen convenable pour fournir les groupes nitro et nitroso.

Cet acide peut être, en outre, appliqué dans la teinture à la glace, surtout pour le rouge de paranitraniline. Comme on le sait, la dissolution de paranitraniline dans une certaine quantité d'acide chlorhydrique est une opération assez difficile, car la paranitraniline est peu soluble dans cet acide. Avec l'acide nitro-chlorhydrique, la réaction s'accomplit plus facilement. Dans ce but, on introduit la paranitraniline dans le liquide préalablement refroidi. Cette dernière, simultanément, se dissout et se diazote. La solution obtenue possède une stabilité assez considérable et peut être employée après avoir été additionnée d'une quantité convenable d'azotate de soude.

L'acide nitro-chlorhydrique peut être aussi employé pour préparer les divers mordants d'étain et différentes compositions employées en grandes quantités dans la teinture de la laine.

L'acide nitro-chlorhydrique s'applique encore dans la teinture de la soie en jaune (mandarinage). L'essai démontre que dans une solution faible d'acide nitro-chlorhydrique, la teinture de la soie en jaune se fait rapidement et très énergiquement par suite de la formation de composés nitrosés. Grâce à ce fait que l'acide nitro-chlorhydrique possède la fonction triple : acide, oxydant et nitrant, il est très probable qu'il pourra trouver une large application dans la préparation des matières colorantes artificielles. W. T.

ROUGE TURC. — Rongeant alcalin sur rouge turc, par M. N. **DIAKONOFF** (*Farber Zeitung*, 1898, p. 199). — Cette intéressante fabrication a déjà été étudiée dans la *Revue générale des matières colorantes*, par M. Wlad. Triapkine. La méthode décrite par M. Diakonoff repose sur le même principe et ne diffère de la précédente que sur quelques détails.

Il recommande tout spécialement la dextrine comme épaississant vu ses avantages sur le british-gum et surtout la gomme, cette dernière se dissolvant plus difficilement dans le silicate au dégommage et donnant plus facilement des grumeaux avec les sels d'étain et de plomb (dans le cas du jaune) qui entrent dans la composition de la couleur.

On cuit ensemble :

12000 gr. dextrine,
40000 gr. soude caustique 48° B.

et tamise la solution qui doit être parfaitement claire; puis pour le blanc on mélange :

36000 gr. épaississant avec
36000 gr. soude caustique 48° B.

et on ajoute par petites portions une solution de :

5400 gr. sel d'étain dans
5000 gr. eau,

tout en ayant soin de refroidir le vase en le plaçant dans un mélange de glace et d'eau pour éviter de laisser s'élever la température qui doit toujours rester inférieure à 30° C. On laisse alors reposer au moins huit heures, cette couleur quand elle est fraîche étant difficile à travailler et donnant lieu à des traits de racle.

Pour l'impression au rouleau, on mélange :

12000 gr. blanc rongeant
2400 gr. silicate de soude 35° B.
400 gr. glycérine.

Ce mélange ne se conserve pas longtemps et déjà il se sépare de l'étain au bout de deux ou trois jours.

Le jaune se prépare en mélangeant :

25000 gr. épaississant
16000 gr. soude caustique 48° B.

et on ajoute par petites portions une solution de :

14000 gr. acétate de plomb dans
10 litres eau.

Le mélange s'échauffe et s'épaissit; on laisse reposer une demi-heure et on ajoute :

18000 gr. silicate de soude 35° B.

La couleur s'amincit et devient claire, mais comme

par le refroidissement elle s'épaissit à nouveau, il faut toujours l'employer chaude.

Après impression, les pièces sont vaporisées au Mather et Platt 1 à 2 minutes suivant le dessin et la profondeur de la gravure, puis passées au bouillon en silicate de soude (25 kilos silicate de soude 35° B. dans 500 lit. d'eau). Il est important de maintenir suffisamment élevée la température du bain de silicate, car au-dessous de 70° C. on n'obtient qu'un mauvais blanc. Les bains de silicate doivent être renouvelés suivant le dessin toutes les 40 à 80 pièces de 69 archines. La vitesse de passage des pièces dans le bain est de 30 pièces à l'heure.

Après le passage en silicate, les pièces sont lavées et apprêtées dans le cas de blanc seul; si du jaune y est associé, on teint en bichromate. Pour cela, on prépare une solution de :

12,5 k. bichromate
80 lit. eau
5 k. acide chlorhydrique 18° B.

Pour commencer, on ajoute 40 lit. de cette solution à 250 litres d'eau, puis on nourrit avec 2 lit. après chaque passage de 10 pièces. On lave ensuite, sèche et apprête. G. F.

L'huile pour rouge turc, préparée avec les acides du naphte, par **A. ZIDOFF**.— Pour obtenir les acides du naphte, on part du savon de naphte contenu dans les résidus alcalins résultant de la purification de la cérosine par la soude caustique. Après avoir enlevé à l'aide de la vapeur les hydrocarbures mélangés, on sépare le mélange de divers acides du naphte en décomposant le savon du naphte par un acide quelconque. Ces acides représentent un liquide dont le poids spécifique varie de 0,96 à 0,98 et qui distille au-dessous de 350° C. sans décomposition; la majeure partie passe à 270-325° C. Coefficient d'acidité: 238,9. Le mélange ne renferme pas de composés éthérés.

D'après les recherches de Marzownikoff et Aschan, ces acides sont très énergiques et décomposent le chlorure de calcium avec dégagement d'acide chlorhydrique libre.

Les acides du naphte sont très stables à l'air.

Charitschkoff a démontré qu'ils se dissolvent dans l'acide sulfurique avec dégagement de chaleur. Vu la propriété des acides du naphte de se combiner avec l'acide sulfurique, il a été possible d'appliquer ces acides à la préparation d'huile pour rouge turc.

Pour ce but, on ajoute peu à peu, au mélange refroidi des acides du naphte, de l'acide sulfurique à 66°. On prend 25 d'acide sulfurique pour 100 d'acides du naphte. On laisse la masse en repos durant douze heures. Puis on lave avec l'eau et avec une dissolution de chlorure de sodium.

On neutralise avec l'ammoniaque.

L'huile pour rouge turc ainsi préparée ressemble par son extérieur à l'huile pour rouge turc ordinaire. Des essais ont démontré que cette huile renferme des quantités variables d'eau (9-20 %) et une quantité faible d'acide sulfurique combiné.

Les essais de teinture et d'impression du tissu préalablement préparé avec l'huile pour rouge turc des acides du naphte ont donné, dans la plupart des cas, des résultats très satisfaisants. La différence entre les tons des rouges d'alizarine obtenus sur les tissus préparés avec l'huile de ricin et l'huile faite avec les acides de naphte est peu considérable, tandis que sur le rouge de paranitraniline on a observé une différence en faveur des acides du naphte parce que le rouge « para » possède dans ce cas un ton moins jaunâtre. W. T.

TEINTURE ET IMPRESSION. — De la teinture des pelleteries, par **M. EDW. GRUENE** (*Farber Zeitung*, 1898, p. 218-331). — Les pelleteries sont ou teintes complètement poil et cuir, et alors sont traitées en plein bain, ou c'est seulement le poil, et dans ce cas le colorant est étendu à l'aide d'un pinceau ou d'une brosse. Les poils possèdent généralement une couleur naturelle due à un pigment qui n'a aucune affinité pour la plupart des colorants. Il faut donc ou l'éliminer ou lui communiquer la propriété d'attirer ces colorants : il sera donc dégraissé. Un bon dégraissage, outre son principal but à atteindre, ne doit ni affaiblir le poil ni lui enlever son élasticité, pas plus qu'il ne doit attaquer le cuir. L'alcool, l'éther, l'acide sulfureux, l'ammoniaque, les alcalis faibles donnent de bons résultats; mais les premiers sont trop chers ou ont une odeur incommodante; aussi en pratique n'emploie-t-on que des cendres de hêtre, de la potasse, du sel ammoniac, seuls ou associés à des battitures de cuivre ou de la litharge, ces dernières substances devant donner un fond sous la couleur.

Beaucoup de mordants employés dans la teinture de la laine ne peuvent servir pour les pelleteries parce que les poils s'emmêlent ou le brillant en est altéré. Les matières colorantes pour fibres animales ou végétales ne peuvent encore moins trouver ici leur application, attendu qu'elles exigent pour se fixer l'ébullition ou au moins une température plus élevée que la température normale du sang.

L'application du bain de dégraissage doit se faire très soigneusement. Le liquide ne doit pas venir en contact avec le cuir et le pinceau doit être bien imbibé de liquide, mais ne pas goutter. On laissera le bain en contact plus ou moins longtemps suivant sa force et la constitution du poil. Il faut également fouler les peaux pendant l'opération du dégraissage ou de la teinture. Dans ce but, les peaux sont étendues par terre deux par deux poil contre poil et un ouvrier chaussé de sabots les foule énergiquement sous ses pieds pendant au moins une heure. Lorsque le dégraissage a duré le temps voulu, on suspend les peaux à sécher à l'air à un endroit ombragé, puis on les secoue et les nettoie. Le soleil en été ou la chaleur du feu doivent être écartés comme moyens de séchage, car alors le poil se crêpe.

Le procédé de teinture en plein bain ne s'emploie généralement que pour les peaux d'agneau, de brebis ou de chèvre, tandis que le procédé à la brosse trouve son application dans presque toutes les autres variétés de peaux. Les mêmes recommandations sont à observer à la teinture comme au dégraissage. Certaines peaux exigent un second mordançage ou une nouvelle teinture ou même un second dégraissage. Il faut naturellement ne procéder à cette seconde opération que lorsque les peaux sont parfaitement sèches.

Après la teinture à la brosse, les pelleteries sont alors apprêtées de la manière suivante. Après séchage, secouer, nettoyer à froid avec du sable et de la sciure, secouer à nouveau et passer sur le cuir du côté opposé au poil une éponge imbibée d'une solution de savon; assouplir, étendre et suspendre à sécher. Enfin, après séchage, on frotte le poil avec des étoupes pour éliminer les parcelles de matière colorante qui y sont encore adhérentes mais

non fixées, ainsi que pour rehausser le brillant du poil. Les peaux teintes en plein bain sont apprêtées un peu différemment. Les peaux teintes et égouttées sont mises dans des paniers et foulées dans l'eau courante jusqu'à ce que celle-ci s'écoule parfaitement claire. On empile alors les peaux l'une sur l'autre cuir sur poil, le cuir en haut, humecte la peau d'eau salée à l'aide d'une brosse et les saupoudre de son de seigle. On les laisse ainsi 4 à 5 heures, puis sèche. Si les peaux ne sont pas souples, on les saupoudre de sciure de bois humide et les tire sur le banc à assouplir, puis on les étend et les suspend à sécher. Une fois sèches, elles sont secouées, puis tirées à nouveau sur le fer à assouplir.

Les couleurs les plus usuelles dans la teinture des pelleteries sont le noir et le brun. Les peaux d'agneau seules sont parfois teintes en jaune, bleu, rouge ou violet à l'aide de couleurs substantives en présence de sulfate de soude et d'acide acétique.

Les matières colorantes les plus employées sont : le jaune pour coton, le rouge thiazine, le violet oxamine, le bleu naphtyle. Pour le noir, on emploie la noix de galle et le campêche sur mordants de fer et de cuivre. Pour les autres nuances, brun, gris, etc., les matières colorantes employées dérivent des bois de teinture soit seules, soit mélangées entre elles. Il faut avoir soin, quelle que soit la teinture, de ne pas laisser la température dépasser 35° C.

G. F.

Sur le rongeage en blanc des couleurs diamines, par M. **H. POMERANY** (*Färber Zeitung*, 1898, p. 239). — Les rongeants à base d'étain les plus employés jusqu'ici sur couleurs diamines sont de deux sortes : les rongeants acides et les rongeants alcalins. Le rongeant à l'acétate d'étain est généralement insuffisant et ne peut guère être employé que comme rongeant coloré lorsqu'un long vaporisage est nécessaire. Pour ronger en blanc, il faut l'associer au sel d'étain et à l'acétate de soude ; or ce blanc au sel d'étain jaunit toujours par un vaporisage prolongé. Le rongeant alcalin supporte un plus long vaporisage sans qu'il y ait danger que le blanc jaunisse. L'oxyde d'étain et le chlorure d'ammonium qui se trouvent en présence dans la couleur réagissent l'un sur l'autre sous l'influence de la chaleur en donnant naissance à du sel d'étain et de l'ammoniaque. C'est cette formation graduelle du sel d'étain en présence d'ammoniaque qui empêche toute attaque de la fibre. C'est sur la théorie de cette réaction que s'est basé Kértesz pour la composition de son rongeant alcalin. Mais cette couleur a le désavantage de ne pas donner de contours nets. Il y avait donc lieu de trouver une couleur rongeante ne présentant aucun de ces inconvénients. Pour cela, M. Pomerany emploie un mélange d'acétate d'étain et de chlorure d'ammonium. Au vaporisage, il y a décomposition de l'acétate d'étain avec formation d'oxyde d'étain qui entre en réaction avec le chlorure d'ammonium. Pour activer et compléter la décomposition de l'acétate d'étain, on ajoute un peu de sulfate de soude.

La couleur a la composition suivante :

90 p. amidon blanc,
30 p. amidon grillé clair,
500 p. acétate d'étain 30° B.,
110 p. sel ammoniac,
100 p. citrate d'ammoniaque 24° B.,
120 p. acide acétique 8° B,
50 p. sulfate de soude.

Le citrate d'ammoniaque à 24° B. est obtenu en neutralisant par de l'ammoniaque à 25 % une solution d'acide citrique à 30° B.

Acétate d'étain 30° B.

475 gr. soude Solvay sont dissous dans
2 lit. 1/2 eau

et on ajoute alors par petites portions une solution de :

1 k. sel d'étain dans
2 lit. 1/2 eau.

Le précipité d'oxyde stanneux obtenu est filtré et dissout dans 2 litres d'acide acétique à 8° B. La solution marque 30° B.

Ce rongeant peut supporter un vaporisage de 1 h. 1/2.

G. F.

La lignorosine, un nouveau réducteur du bichromate de potasse, par M. **A. RAAZ** (*Färber Zeitung*, 1898, p. 245) (1).

Les essais de mordançage faits par M. Raaz, parallèlement avec tartre-bichromate, acide lactique-bichromate et lignorosine-bichromate comportaient les proportions suivantes :

a) 3 % bichromate de potasse + 2,5 % tartre.

b) 2,7 % acide lactique + 1,26 % bichromate de potasse + 0,62 % acide sulfurique.

c) 27 % lignorosine + 1,26 % bichromate de potasse + 0,66 % acide sulfurique.

Le bain au tartre-bichromate, même après addition ultérieure d'acide acétique, reste encore jaune après une heure et demie d'ébullition, une partie du bichromate n'ayant pas été réduite, et la laine ainsi mordancée conserve après rinçage une légère teinture jaunâtre. La solution dans le cas de l'acide lactique est généralement à peu près épuisée après avoir bouilli une heure et la laine lavée prend une teinte légèrement verdâtre. Avec la lignorosine, au contraire, le bain a complètement tiré après une heure d'ébullition, c'est-à-dire que tout le chrome s'est fixé sur la fibre. Il n'en reste plus que des traces dans le liquide qui a pourtant encore une teinte foncée due uniquement à la lignorosine. La laine rincée possède une teinte brunâtre. L'économie réalisée par ce nouveau procédé de mordançage est considérable comparativement au procédé à l'acide lactique.

Pour les tons clairs et délicats, tels que bleu ou vert clair ou rose, la lignorosine n'est pas à recommander, car elle ternit ces couleurs par la teinte brune qu'elle laisse sur la laine après mordançage. En revanche, pour les couleurs drap, brun, mode, bleu et vert moyens et foncés, olive et noir, ce procédé de mordançage est à préférer à tout autre, les teintes obtenues étant beaucoup plus corsées que sur mordant au tartre ou à l'acide lactique. On réalise de plus, par l'emploi de la lignorosine, une économie de matière colorante qui, par exemple, dans le cas d'une teinture à 15 % en brun diamant R 20 % de Bayer, peut s'élever à environ 3 %.

G. F.

(1) Voir l'article de M. Seidel, cette *Revue*, p. 369.

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

BREVETS ANGLAIS

BREVETS ACCORDÉS

MATIÈRES COLORANTES.

STILBÈNE. — **Prépar. de nouveaux colorants** (*Levinstein*) (E. P. 18376, 7 août 97-2 juillet 98).

Par l'action des hypochlorites ou hypobromites sur le *p.*-nitrotoluène *o.*-sulfoné, on obtient un nouveau composé très intéressant : l'ac. dinitrostilbènedisulfo, qui, par les réducteurs faibles, se transforme en colorants allant du jaune au rouge orangé, suivant les conditions. Le dinitrostilbène disulfonique se condense également avec les diamines aromatiques en présence de soude caustique.

Par réduction plus complète (Sn ou $SnCl^2$ + HCl ; Zn ou Fe + acides ; Zn + alcali), on arrive à l'ac. diaminostilbènedisulfo.

Ex. I : *Dinitrostilbènedisulfo.* — A 24 k. de *p.*-nitrotoluène *o.*-sulfonate de sodium dissous dans 192 l. d'eau, on ajoute 70 l. d'une solution d'hypochlorite de sodium contenant 150 gr. d'hypochlorite et 30 gr. de soude par litre, à la température de 70-80°. Quand tout l'hypochlorite a disparu, on acidifie avec HCl, et recueille après refroidissement les cristaux d'ac. dinitrostilbènedisulfonique qui se séparent.

Ex. II : *Mat. col. rouge orangée.* — On dissout 47 k., 4 de dinitrostilbènedisulfo de Na dans l'eau chaude, ajoute 50 l. NaOH (30 °/₀) et, à 60° C., une solution contenant 30 k. de glucose. La liqueur devient rouge intense et la couleur commence bientôt à se séparer. Quand l'intensité de la couleur n'augmente plus, on sale, filtre, presse et sèche. Le colorant, soluble dans H^2SO^4 en bleu pur, teint le coton non mordancé en rouge orangé pur. C'est sans doute de l'azostilbènedisulfo.

Ex. IV. — On n'ajoute que 22 à 24 k. de glucose. La couleur se dissout en rouge cerise dans l'ac. sulfurique et teint directement le coton en *jaune orangé.*

Ex. V. — En réduisant encore la quantité de sucre inverti (à 15 k.) on obtient un *jaune pur.*

Ex. VIII. — On condense l'ac. dinitrostilbènedisulfo (24 k. du sel disodique dans 300 l. d'eau), à l'ébullition avec 18 k. de HCl de *p.*-phénylènediamine et 60 k. de solution de soude (40° B.). L'opération dure 2 à 3 h. ; on sature l'excès de soude par un acide et précipite la mat. col. Elle teint le coton en orangé. On peut diazoter sur la fibre et en développant on obtient des nuances brunes et violet noir. On peut remplacer la paraphénylènediamine par 9 k. de benzidine (jaune orangé), 14 k. de paranitraniline (jaune), etc.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Production de colorants soufrés** (*Bayer*) (E. P. 17018, 19 juillet 97-25 juin 98).

Par l'action du soufre et des sulfures alcalins sur l'α_1-α_1-amino ou oxynaphtol ou leurs dérivés sulfonés, on obtient un produit formé de deux colorants que l'on peut séparer par différence de solubilité. Le composé le plus soluble teint les fibres végétales en noir bleuâtre, l'autre donne des teintes brunâtres.

Ex. II. 50 k. α_1-α_1-dioxynaphtalène sont introduits dans un mélange de 100 k. S, 95 k. sulfure de sodium et 95 k. eau. On élève la température jusqu'à 240° et reste 2 h. Un échantillon doit alors se dissoudre dans l'eau en bleu pur ou bleu noirâtre.

Après refroidissement, on pulvérise et épuise à diverses reprises par de petites quantités d'eau chaude. On précipite la couleur au moyen de sel. C'est une poudre noire bleuâtre teignant le coton non mordancé de bleu à bleu noirâtre en présence de substances réductrices.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MERCERISAGE. — **Perfectionn. au procédé de mercerisage des fibres végétales sous la forme de fils, cordes, filés, etc., et appareils employés** (*Thomas et Prevost*) (E. P. 14201, 10 juin 97-10 juin 98).

On maintient à l'état tendu, pendant un certain temps après le lavage et avant le séchage, les fils ou cordes de coton dont les fibres sont bien serrées (*tightly fixed fibres*), c'est-à-dire formés de coton à longues fibres que l'on fixe les unes aux autres par un filage soigné, de façon qu'elles adhèrent et ne glissent pas quand on les soumet à la tension. On modifie ainsi la structure des fibres et produit un lustre permanent.

On peut encore augmenter cet aspect soyeux, en maintenant sous tension les fils ou cordes de coton pendant le mercerisage et le lavage, et aussi en soumettant la marchandise plus ou moins longtemps à une pression.

Dans le cas des fils, ce procédé s'exécute le plus simplement en passant les fils de coton fortement serrés, à la continue, dans le liquide mercerisant, puis lavant et neutralisant ; on dispose sur le parcours des rouleaux allant avec la même vitesse ou avec des vitesses croissantes pour obtenir la tension nécessaire, tandis que pour augmenter le lustre on envoie les fils entre des cylindres presseurs.

Il est commode d'employer un peigne pour diriger les fils à leur entrée dans la machine.

Le dessin ci-joint (fig. 216) donne la coupe schématique de l'appareil proposé pour effectuer les diverses opérations. Le fil végétal (p. ex. : filé de coton écru) *aa*, venant de bobines, traverse le peigne *b*, puis passe alternativement entre les rouleaux presseurs c^1 c^2 c^3... c^7, les rouleaux tendeurs f^1 f^2... f^7 dans les cuves d^1... d^6, guidé par les cylindres e^1 e^2... e^6.

Pour augmenter l'action pressante des rouleaux c^1... c^7, due à leur propre poids, on ajoute des poids supplémentaires h^1... h^7 à l'extrémité de leviers g^1... g^7. On peut supprimer l'action de ces cylindres c^1... c^7 en tournant les leviers i^1... i^7 qui les soulèvent. Il suffit pour cela de faire avancer vers la gauche la tige K à laquelle sont fixés ces leviers. Les cuves renferment : d^1 le liquide mercerisant (NaOH), d^2 et d^6 de l'eau froide, d^3 et d^5 de l'eau chaude et d^4 un acide dilué.

Au moyen des rouleaux *f* et *c*, on prévient la diminution de longueur. Pour empêcher tout retrait, on donne à tous les cylindres tendeurs la même vitesse. On peut aussi, en supprimant le pre-

mier de ces cylindres, laisser le fil se rétrécir, puis lui faire reprendre ses dimensions primitives (ou aller au delà) en donnant aux cylindres suivants des vitesses croissantes. On y arrive en variant les

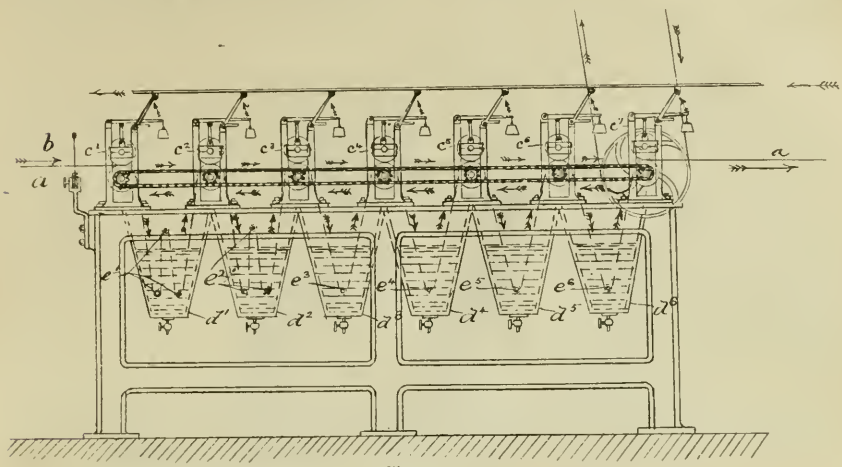


Fig. 216.

dimensions (nombre de dents), des roues dentées disposées au centre de ces cylindres, et sur lesquelles passe une même chaine.

Manufacture de soie artificielle [*Woltereck*] (E. P. 3898, 16 fév.-7 mars 98).

Ce procédé consiste en trois traitements : 1° on passe les fils de coton dans une solution de cellulose ou d'un composé de cellulose (solut. cuproammonique, thiocarbonates ou solut. de nitrocelluloses) ; 2° on envoie ensuite les fils dans un bain qui coagule le composé de cellulose sur la fibre ; c'est, selon les cas : eau, benzène, toluène, xylène ; 3° on termine par un passage dans un bain fixateur : acide dilué dans le cas de la liqueur de Schweitzer ; sulfhydrate alcalin, acétate de fer ou chlorure ferrique quand on fait usage de nitrocellulose. Les composés du bain fixateur réduiraient en même temps les nitrates de cellulose.

Par ces procédés on obtiendrait un fil qui possède l'apparence et les propriétés tinctoriales de la soie naturelle (1).

BLANCHIMENT. — **Perfectionn. au blanchiment du coton, du lin et d'autres matières textiles végétales** [*C. Delescluze*] (F. P. 27270, 20 nov. 97-26 fév. 98).

Ce perfectionn. dispenserait du traitement préalable par un alcali ou savon alcalin qui, d'après l'auteur, affaiblit la fibre et la rend jaunâtre.

On plonge d'abord les écheveaux de la substance textile dans une solution préparée en mélangeant à froid 2 k. 5 de mélasse, 2 k. d'amidon et 10 k. ac. nitrique (35° B.), chauffant au b.-m. puis diluant avec de l'eau jusqu'à 1° B. Après cette immersion, la fibre serait parfaitement blanchie par un traitement au chlore. La fibre n'est pas affaiblie et son toucher n'est pas altéré. Pour terminer on tend, soumet à l'action de la vapeur d'eau et sèche avec un fort courant d'air.

TEINTURE. — **Appareil pour la teinture de la laine cardée** [*Anton. Schmidt, Italie*] (E. P. 4853, 23 fév. 97-22 janv. 98). (Voy. B. F. 270499, *R. G. M. C.*, **2**, p. 291.)

Perfectionn. à la teinture de l'indigo sur fibres végétales [*Badische*] (E. P. 12940, 25 mai 97-14 mai 98). Voy. B. F. 267627, *R. G. M. C.*, **2**, 87.

APPRÊT. **Perfectionn. à l'apprêt des tissus** [*Baldurn*] (E. P. 19256, 20 août 97-7 mai 98).

La figure 217 représente la section de machine à apprêter en usage, la figure 218 celle d'une machine perfectionnée. Comme on le voit, la nouveauté du

Fig. 217.

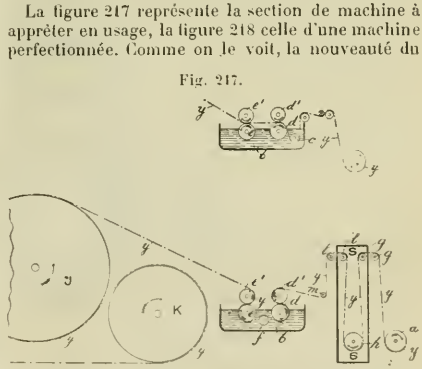


Fig. 218.

procédé réside dans un vaporisage préalable dans la chambre S, puis dans une disposition des rouleaux un peu différente dans la cuve *b* contenant l'apprêt. On obtiendrait ainsi une imprégnation plus com-

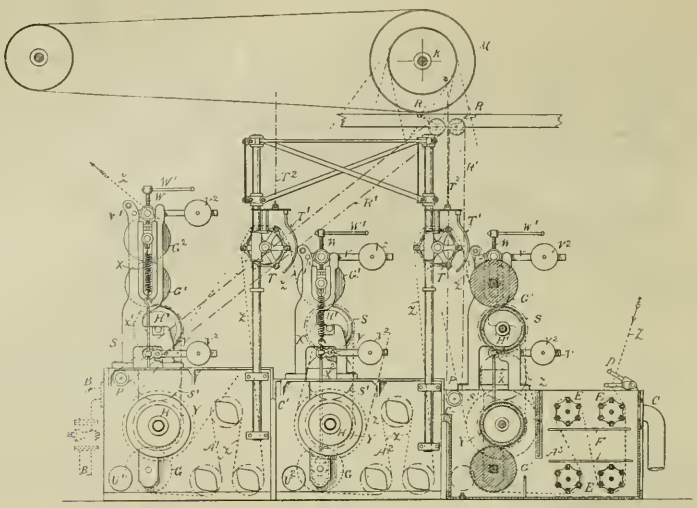
(1) A part quelques incorrections (action réductrice du chlorure ferrique et propriétés tinctoriales du produit obtenu), ce brevet ne semble rien contenir de nouveau.

plète du matériel; à la suite de la cuve *b* se trouvent les cylindres sécheurs JK.

Perfectionn. aux machines à laver les tissus et filés (*Schlaepfer* et *Walton*) (E. P. 3169, 8 fév. 23 avril 98).

Ce procédé a pour but d'effectuer un lavage efficace

Fig. 219.



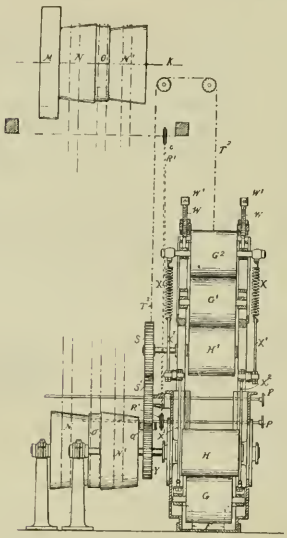


Fig. 220.

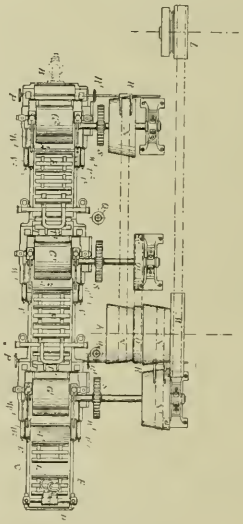


Fig. 221.

en diminuant autant que possible la tension des tissus ou filés. L'appareil, dont les figures 219, 220 et 221 sont les élévations et le plan, se compose de trois réservoirs $A^1A^2A^3$ séparés par des parois C^1C^2 de hauteurs décroissantes pour permettre au liquide de s'écouler naturellement d'une cuve à l'autre, puis d'être rejeté de A^3 par C^3. Le tissu 2 arrive dans A^3 guidé par F, il passe sur E, puis entre deux paires d'exprimeurs G^1H, G^1H^1; de là, il est envoyé sur le cylindre à bâtons T, et entre dans la deuxième cuve qui est d'ailleurs semblable à la première.

La vitesse des exprimeurs de A^2 A^3 se règle au

moyen des roues P qui déplacent les courroies sur les poulies coniques NX^1, les leviers V et les poids V^2 donnent aux exprimeurs la pression nécessaire. Pour prévenir la tension des tissus, on construit les rouleaux supérieurs H^1 d'un diamètre plus petit de $2^{mm},5$ que les rouleaux inférieurs H.

Perfectionn. au finissage des courroies tissées [*Reddaway*] (E. P. 15291, 26 juin 97-16 avril 98).

Ces perfectionnements s'appliquent aux courroies de fibre animale et consistent à fixer l'apprêt de nature animale dont on recouvre les courroies par un passage dans une solution de tannin (10 %) dans une cuve spéciale, munie de rouleaux directeurs et exprimeurs.

Perfectionn. aux dispositifs et appareils employés pour tinir et traiter les tissus textiles [*Dosne*] (E. P. 19817, 28 août-4 juin 98). Voy. *R. G. M. C.*, I, p. 96.

Appareil perfectionné pour rendre humide les tissus textiles, le papier, etc. [*Jackson et White*] (E. P. 8258, 31 mars 97-12 fév. 98).

L'appareil se compose de deux ou plusieurs rouleaux, 2 sur lesquels on a fixé des bandes métalliques, 3 qui, en frappant la surface de l'eau au-dessus de laquelle on place les cylindres, produisent une pluie fine.

Le tissu ou le papier à rendre humide est passé au-dessus de l'appareil et reçoit la pluie fine qui s'échappe entre les lames inclinées.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

PHARMACEUTIQUES. — **Fabrication des dérivés sulfurés de la purine** [*Böhringer Sohn*] (B. F. 275454, 1er mars-10 juin 98).

Fabrication des xanthines alcoylées en partant des ac. uriques alcoylés [*Böhringer Sohn*] (B. F. 276278, 24 mars-2 juill. 98).

PARFUMS. — **Préparation de l'essence de violette artificielle** [*F. Fritzsche et Cie*] (add. du 18 févr.-6 juin 1898 au B. F. 260319).

Nouveau corps dénommé pseudo-ionone et ses diverses transformations avec leur application industrielle, notamment en parfumerie [*Tiemann*] (add. du 8 avril-25 juill. 98 au B. F. 229683).

MINÉRAUX. — **Fabrication électrolytique des bichromates alcalins** [*J. Heibling*] (B. F. 275274, 23 févr.-3 juin 98).

Fabrication d'acide sulfurique anhydre [*Cie. Par.*] (B. F. 275927, 14 mars-23 juin 98).

On se sert de la chaleur dégagée par la réaction de $SO^2 + O = SO^3$ pour le chauffage des gaz SO^2 et O, à l'aide d'un appareil convenable.

ORGANIQUES. — **Prépar. nouvelle et industrielle de l'*o.*-chlorophénol** [*H. Flamand*] (add. du 8 avril-25 juill. 98 au B. F. 265901 du 10 avril 97).

On chlore le *p.*-sulfophénol avec du chlorate en solution chlorhydrique, puis on désulfone. Le brevet indique les détails opératoires complets.

Prépar. d'aminophénols et naphtols par les agents réducteurs en milieu sulfurique concentré [*Vidal*] (B. F. 275862, 12 mars-22 juin 98).

Le nitrobenzène, réduit par un métal en milieu sulfurique concentré, donne du *p.*-aminophénol. D'une façon générale, les nitro ayant une place libre en para de NO^2 donnent des dérivés amino-*p.*-hydroxylés. Ex. 10 k. dinitrobenzène, 60 k. SO^4H^2 à 66° B. et 10 k. zinc sont chauffés légèrement, on obtient la diaminorésorcine.

Prépar. d'aminophénols et naphtols par les agents oxydants en milieu sulfurique [*Vidal*] (B. F. 275863, 12 mars-22 juin 98).

En oxydant en milieu sulfurique des dérivés sulfoaminés, on transforme le groupe sulfo en OH. Ex. A 85 k. *p.*-sulfanilique et 70 k. peroxyde de Mn on ajoute 350 k. SO^4H^2 à 66° B. et chauffe à 60° C. Dès que la réaction commence, on cesse de chauffer; la masse se boursouffle et se solidifie par refroidissement. On la dissout dans l'eau, filtre, neutralise et précipite Mn par CO^3Na^2, filtre à nouveau, évapore et fait cristalliser le *p.*-aminophénol.

Préparation des aldéhydes aromatiques [*Sté chimique*] (B. F. 276258, 24 mars-2 juill. 98).

On oxyde directement le groupe CH^3 puis MnO^2 en milieu sulfurique, en présence d'un excès d'hydrocarbure qui empêche la formation d'acide. A 300 k. de toluène, 700 k. SO^4H^2 à 60 %, on ajoute en agitant 90 k. MnO^2 et précipite en poudre fine. La température est de 40° C. Quand tout le manganèse est ajouté, on tourne quelque temps encore et distille à la vapeur d'eau le mélange de toluène et de benzaldéhyde que l'on sépare par les procédés connus.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Nouv. mat. color. trisazoïques teignant le coton sans mordant et donnant par développement sur la fibre des nuances bleues** [*Ind. chim.*] (add. du 8 mars-22 juin 98 au B. F. 274751. V. E. P. 7659[98]).

Ex. I : $C^6H^4 < N^2$ aminonaphtolsulfo G. N^2 *p.*-crésidine. N^2 β-naphtolsulfo Schæffer.

Teint directement le coton en noir; diazoté et développé sur la fibre, donne une nuance bleue.

Ex. II : $C^6H^4 < N^2$ aminonaphtolsulfo G. N^2 *p.*-crésidine. N^2 α-naphtylamine.

Teint directement le coton en noir; diazoté et développé sur la fibre avec β-naphtol, donne du bleu, etc.

Ex. III : $C^6H^4 < N^2$ aminonaphtolsulfo G. N^2 *p.*-crésidine. N^2 aminonaphtolsulfo G.

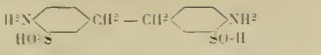
Teint le coton en noir bleu; diazoté et développé avec le β-naphtol, donne une nuance bleu indigo à reflet bronzé.

Ex. IV : $C^6H^4 <$ N^2 aminonaphtol **2.8.6** N^2 α-naphtylamine **2** sulfo. N^2 α-naphtol **4** sulfo.

Teint directement le coton en noir gris, et après diazotage et développage en β-naphtol donne un bleu noir.

Production de matières colorantes jaunes tirant directement sur coton [*Bayer*] (B. F. 275530, 2 mars 98-13 juin 98).

On copule le tétrazo de



avec la nitro-*m*.-phénylène ou toluylène diamine (*Ber.* **7**, p. 1259; **8**, 1211).

La couleur teint directement le coton en nuance jaune ne changeant pas ni aux alcalis ni aux acides.

Colorants polyazoïques bruns teignant le coton sans mordant (*Sandoz*) B. F. 275733, 8 mars-18 juin 98).

Les colorants du type

$$C^{10}H^4 \begin{cases} \beta_1 N^2\ m.\text{-diamine.} \\ \alpha^4 OH \\ SO^3H^2\ \beta_2 - \beta_3 \end{cases}$$

peuvent se combiner avec deux groupes diazoïques, p. ex. en copulant avec la diazo-naphtylamine **4** sulfo et combinant avec le produit intermédiaire résultant d'une *p*.-diazo-*p*.-diamine copulée avec 1 mol. ac. salicylique, crésotinique. Le colorant complexe teint directement le coton en brun foncé.

OXAZINES. — **Nouv. mat. color. dérivées des oxazines et teignant du bleu violet au bleu verdâtre** (*Durand-Huguenin*) B. F. 275798, 9 mars-20 juin 98). Voy. E. P. 6055, *R. G. M. C.* **2**, p. 327.

TRIALPHYLMÉTHANE. — **Prépar. de *p*.-nitro-*o*.-sulfobenzaldéhyde et de matières colorantes dérivées** (*Clayton Aniline*) B. F. 275967, 15 mars-23 juin 98).

La *p*.-nitro-*o*.-sulfobenzaldéhyde s'obtient en oxydant le *p*.-nitrotoluène-*o*.-sulfonique. 20 k. de son sel de soude dans 250 k. d'eau sont refroidis à 10° C.; on y introduit 150 lit. d'une solution renfermant 8 k. 75 de permanganate de K et on agite. On chauffe légèrement, filtre, neutralise par HCl et fait cristalliser.

Ex. II. A 25 k. *p*.-nitro-benzaldéhyde-*o*.-sulfo de Na, 250 k. d'eau et 10 lit. HCl à 33 % on ajoute 58 k. éthylbenzylanilinesulfo et fait bouillir 24 h.; on dilue à 200 lit., ajoute 10 k. SO^4H^2 et oxyde à froid avec 25 k. PbO^2, etc. La couleur teint la laine en vert bleu résistant aux alcalis.

Ex. III. 12 k. 5 d'aldéhyde, 175 lit. d'eau sont additionnés de 8 k. SO^4H^2 et 16 k. 5 diéthyl-*m*.-aminophénol. Après quelques heures d'ébullition, on filtre le précipité, et après dessiccation on le dissout dans 4 p. SO^4H^2 concentré. Il y a oxydation et anhydrisation. La couleur peu soluble teint la soie en rouge bleuâtre.

Prépar. de matières colorantes de la série du triphénylméthane et de produits intermédiaires [*Clayton Aniline*] (B. F. 276007, 16 mars-25 juin 98).

En réduisant les leucos obtenus d'après le brevet précédent et oxydant ensuite, on a de nouveaux colorants bleus résistant aux alcalis. On peut remplacer le groupe nitro par Cl, OH, SO^3H, etc.; les colorants dérivés, sauf ceux renfermant OH, résistent aux alcalis.

Les mêmes couleurs s'obtiennent en opérant d'abord sur l'aldéhyde que l'on réduit et alcoyle ou diazote. On condense ensuite.

Enfin on obtient des benzaldéhyde-*o*.-sulfonées *p*.-substituées en partant des dérivés *p*.-substitués symétriques, comme le *p*.-dichloro, dibromo, dialcoyl, etc., du stilbène-*o*.-disulfonique.

ANTHRACÈNE. — **Fabric. des mat. col. tirant sur mordant et solubles dans l'eau dérivant des anthraflaviniques et isoanthraflaviniques** [*Cie. Par.*] B. F. 275993, 16 mars-25 juin 98).

10 p. ac. anthraflavinique dans 80 à 100 p. SO^4H^2 à 10-20 % SO^3, sont chauffés à 110-120° C. jusqu'à solubilité dans l'eau. Il se forme un disulfo que l'on nitre en faisant couler, après refroidissement, 2 mol. N^2OH, remuant et chauffant peu de temps à 40-60° C. On dilue et précipite par le sel. Le sel de K K^2 du disulfodinitro formé cristallise bien en aiguilles rouges; le sel acide K est en aiguilles jaune orangé.

On réduit avec une solution calculée de chlorure d'étain; quand la couleur est rouge bleu intense, on précipite par KCl.

Le sel acide de K du diaminodisulfo est en aiguilles rouges, devenant rouge bleu par les alcalis et gris par SO^4H^2.

En oxydant par PbO^2, en solution aqueuse, ou MnO^2 en solution sulfurique concentrée, etc., on remplace NH^2 par OH et on a une tétrahydroxyanthraquinone disulfo cristallisant en cristaux brun rouge; les sels alcalins sont en paillettes rouges.

Les teintures que cette couleur donne peuvent être nuancées avec des sels métalliques; avec l'alun, on a un rouge bleu; avec le fluorure de chrome, un violet pur.

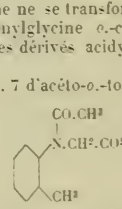
En opérant avec l'ac. isoanthraflavinique, on arrive à une isotétrahydroxy isomère qui se comporte comme la précédente en teinture. Les laques sont un peu plus rougeâtres.

On peut de même remplacer les groupes NH^2 par OH dans les dérivés diaminodisulfo de l'anthrachrysone-anthrarufine et chrysazine.

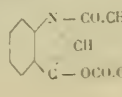
INDIGO. — **Prépar. de l'indigo et de ses dérivés ainsi que de matières premières pour la prépar. desdites substances** (*Bayer*) B. F. 276199, 22 mars-juil. 98).

L'*o*.-tolylglycine ne se transforme pas par oxydation en ac. phénylglycine *o*.-carboxylique (*Mon.*, **9**, 727), mais ses dérivés acidylés subissent cette réaction.

On délaie 20 k. 7 d'acéto-*o*.-tolylglycine :



dans 500 lit. d'eau et ajoute, à 80° C., 40 k. permanganate de K. Après décoloration, on filtre et on acidule par SO^4H^2. L'acétophénylglycine *o*.-carboxylée se sépare en cristaux fondant à 210° C. En saponifiant, on enlève l'acétyle. Au lieu d'opérer la transformation en indigo par fusion avec les alcalis à une température élevée (D. P. 54626 et 56273), on opère au-dessous de 100° C. avec des agents de condensation, comme l'anhydride acétique, qui déterminent l'enlèvement de l'eau et de CO^2 en formant un acétyl leuco dérivé de l'indigo fondant à 84° C. et qui est probablement :



Pour cela, on chauffe à l'ébullition 1 p. sel neutre de Na du phénylglycine *o*.-carboxylique avec 5 p. anhydride acétique. Quand tout CO^2 est dégagé, on chasse l'excès d'anhydride dans le vide et chauffe jusqu'à solution, avec 8 p. NaOH à 10 %. On dilue avec 80 p. d'eau et fait passer un courant d'air qui précipite l'indigo.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Mat. color. directes et leur procédé de fabrication** [*Vidal*] (add. du 2 mars-16 juin 98 au B. F. 264900, du 11 mars 97).

On chauffe jusqu'à solidification :

28 k. colorant noir obtenu avec *p*.-sulfanilique et *p*.-aminophénol (add. à B. F. 264900).
25 k. NaOH à 33 %.
6 k. S (celui-ci projeté dans la masse à 170° C.).

Le colorant teint les fibres végétales en noir sur bain de sulfure et sel marin.

Procédé d'obtention de nouveaux colorants directs [*Vidal*] (add. du 1er mars-16 juin 98 au B. F. 264867 du 10 mars 97).

On chauffe au bain d'huile à 160-170° C.

17 k. 3 *p*.-sulfanilique.
11 k. *p*.-aminophénol.

Après 1 h., on monte à 230° C. et on y reste 4-5 h. Le colorant, soluble dans les alcalis, est insoluble dans les carbonates.

Il teint le coton en noir.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MATIÈRES COLORANTES PRODUITES SUR LA FIBRE. — **Production et fixation simultanées sur la fibre des matières colorantes du groupe des quinone-oximes** [*Kalle*] (B. F. 275705, du 8 mars-17 juin 98).

On imprime le mélange :

Résorcine....	46 gr.	ou	α-naphtol....	50 gr.
Sulfate de fer.	58 gr.		Acétine.....	141 gr.
Ac. tartrique.	62 gr.		Sulfate de fer.	50 gr.
Epaississant.	834 gr.		Ac. tartrique.	53 gr.
			Epaississant..	706 gr.

L'étoffe séchée traverse ensuite une solution bouillante de nitrite de soude à 3 %; on lave et sèche.

Au lieu d'imprimer, on peut matter le tissu, le sécher et développer comme ci-dessus.

Ex. III. On imprime sur étoffe foulardée en nitrite et séchée un mélange de :

Résorcine.....	20 gr.
Acétate de fer 12° B.....	200 —
Ac. acetique 9° B.....	100 —
Eau.....	280 —
British-gum.....	400 —

On sèche et lave.

Procédé pour produire sur la fibre préparée ou non avec des phénols, les combinaisons de tannin, d'antimoine ou de chrome, des mat. color. contenant le groupe des quinone-imines en partant de leurs composants, par la voie de l'impression [*Cie Par.*] (B. F. 276555, 31 mars-13 juillet 98).

Sur tissu préparé en β-naphtol on imprime :

	Bleu I.	II.
HCl nitrosodiméthylaniline ou diéthyl	20 p.	25 p.
Ac. tartrique.....	50 —	50 —
Solution de tannin 1 l.....	60 —	60 —
Epaississant.....	400 —	400 —
Ac. acétique 8° B.....	100 —	100 —
Eau pour faire.....	1000 —	1000 —
Dioxynaphtalène **2.7**.....		8 —

Sur étoffe non préparée :

	Bleu I.	II.	Violet III.
HCl nitrosodiméthylaniline sec..	19 p.	25 p.	19 p.
Ac. acétique 8° B.	100 —	100 —	100 —
Ac. tartrique.....	20 —	20 —	20 —
Sol. de tannin 1 l.	60 —	60 —	60 —
Epaississant.....	400 —	400 —	400 —
Eau pour faire ...	1000 —	1000 —	1000 —
Résorcine.....	11 —		
Dioxynaphtal. **2.7**.		16 —	

Couleurs au chrome.

	Vert olive V.	Noir VI.
HCl nitrosodiméthylaniline.	20 p.	25 p.
Extr. de bois de fustel 30° B.	150 —	»
— — campêche 30° B.	»	200 —
Ac. tartrique...	20 —	20 —
Acétate de chrome 20° B...	100 —	150 —
Epaississant...	400 —	400 —
Eau pour faire....	1000 —	1000 —

Les tissus non préparés sont vaporisés 3'; les couleurs tannin sont passées en antimoine, tandis que les couleurs chrome sont lavées et savonnées directement.

MORDANÇAGE. — **Procédé perfectionné pour soumettre les fibres ou tissus à un mordant** [*Oakes*] (B. F. 276689, 5 avril-16 juill. 98).

On passe les fibres textiles, à chaud ou à froid, dans une solution d'extrait tannique, et après avoir exprimé, on entre dans un bain d'un chromate ou bichromate alcalin ; on lave et teint.

Emploi des alcools dans les mordants de noir d'oxydation pour protéger les fibres textiles [*Marot et Bonnet*] (B. F. 275169, 19 févr.-2 juin 98).

Revendication. — Emploi de l'alcool en préparation convenable dans les bains de mordançage pour la teinture en noir d'aniline d'oxydation dans le but de protéger la fibre contre les effets de l'acide pendant l'oxydation.

TEINTURE. — **Procédé perfectionné pour la teinture avec le noir dit noir Vidal et autres matières colorantes du même groupe** [*Hollken et Cie*] (B. F. 276612, 2 avril-15 juill. 98).

Au lieu de lever le coton dans le but de le laisser refroidir, on le lève par petites portions de 1 k. que l'on tord rapidement et plusieurs fois pour éliminer les produits d'oxydation qui feraient tache dans la suite. On lave ensuite et oxyde 12 h. à l'air humide à 40-65° C. puis on savonne.

Xe CONGRÈS DES NATURALISTES RUSSES.

Le Xe Congrès des naturalistes russes qui a eu lieu à Kieff, du 1er au 11 septembre, a réuni plus de 1678 naturalistes venus de toutes les parties de la vaste Russie. Les professeurs des Universités, des Écoles polytechniques, des gymnases, des écoles

réales, des écoles professionnelles, etc., se sont trouvés à Kieff.

Le Congrès comprenait onze sections : 1° Mathématiques avec deux sous-sections de mécanique et d'astronomie; 2° physique avec une sous-section d'aérostation; 3° météorologie; 4° chimie ; 5° minéralogie et géologie; 6° botanique ; 7° zoologie ; 8° anatomie, physiologie et médecine scientifique ; 9° hygiène ; 10° agronomie et 11° géographie, ethnographie et anthropologie avec une sous-section de statistique.

M. le professeur de chimie Bunge, de Kieff, a été élu président du Congrès ; vice-présidents : M. Beketoff, de Saint-Pétersbourg, et M. Klossowsay, d'Odessa.

Le Congrès a tenu 7 réunions et plus de 80 séances de sections générales qui ont eu lieu pour la plus grande partie dans les salles de l'Université, qui avait offert l'hospitalité au Congrès.

Les conférences faites en réunions générales ont été les suivantes : *Notre atmosphère autrefois*, par M. Bexetoff, académicien ; *Les mathématiques et la physiologie scientifique*, par M. Bougaeff, de Moscou ; *Sur l'aérostation*, par M. Joukowsky, prof. de mathém. à Moscou ; *Les 150 ans de l'évolution de l'électro-météorologie*, discours consacré à la mémoire de Franklin, et *La vie physique de notre planète et les méthodes actuelles de l'étudier*, par M. Klossowsky, prof. de physique, d'Odessa; *L'affinité chimique* et *La critique des théories modernes des solutions*, par M. Konowaloff, prof. de chimie, à Saint-Pétersbourg; *Sur l'oscillation de la balance*, par M. Mendeléieff, l'illustre chimiste, actuellement chef du bureau principal des poids et des mesures; *Cosmologie de la fin du XIXe siècle*, par M. Schwedoff, prof. de physique, d'Odessa.

Les 400 communications qui ont été faites aux séances des sections concernaient les sciences naturelles et sociales. Il n'est pas possible de faire ici une revue, même très courte, de ces travaux, dont la plupart étaient originaux et fort intéressants.

Les différentes sections ont voté des résolutions, exposées par le comité d'organisation à la séance générale de clôture. Toutes ces résolutions ont été acceptées; parmi celles-ci, nous en mentionnerons une qui a une portée générale : le Congrès a voté à l'unanimité une demande au Gouvernement d'établir à Kieff un institut de médecine pour les femmes, à l'exemple de celui de Saint-Pétersbourg.

Le *Journal du Congrès*, qui paraissait tous les jours, a formé 11 livraisons d'environ 500 pages.

La ville de Kieff a offert une large et cordiale hospitalité aux congressistes. De nombreuses visites et excursions ainsi que des parties de plaisir ont été organisées pour les membres du Congrès. Ils ont visité la station centrale électrique, les installations de canalisation et les égouts, les boucheries municipales, le laboratoire d'hygiène municipal, les travaux hydrauliques sur le Dniépr, les dômes célèbres de Saint-Wladimir, de Sainte-Sophie, etc., etc.

Le 11 septembre, les membres du Congrès ont assisté à la pose de la première pierre des fondements de l'édifice principal de l'École polytechnique qui comprendra 4 sections : mécanique, chimie, architecture et agronomie. Les leçons de cette nouvelle École polytechnique commenceront dans quelques jours (elle se trouve actuellement dans les locaux de l'École de commerce).

Le XIe Congrès des naturalistes russes aura lieu à Varsovie, en 1900. W. S.

Kieff, le 12 septembre 1898.

CORRESPONDANCE

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

GOUVERNEMENT GÉNÉRAL DE L'INDO-CHINE

Saïgon, le 25 avril 1898.

Monsieur Doumer, gouverneur général de l'Indo-Chine, à Monsieur le Président de la Chambre de commerce de Rouen.

Monsieur le Président,

M. Piequet signalait à la Société industrielle de Rouen, dans sa séance du 7 avril 1896, l'écorce du *Cây-dâ* comme susceptible d'être utilisée dans la teinture (1).

Depuis, la Chambre de commerce de Rouen a saisi M. le ministre des colonies de la question, et a démontré les avantages qu'il y aurait à substituer l'écorce du Cây-dâ au cachou.

J'ai l'honneur de vous faire connaître que plusieurs planteurs de l'Indo-Chine, notamment M. Canavaggio, de Thu-duc (Cochinchine), s'occupent, avec succès, de la culture du Cây-dâ. Il y aurait un réel intérêt, je crois, à mettre en rapport ces producteurs et les industriels de votre région qui font usage ou qui sont disposés à faire usage du produit tinctorial en question.

Je vous serais, en conséquence, obligé, Monsieur le Président, de bien vouloir me communiquer les noms de ces industriels, les quantités approximatives d'écorces dont ils auraient besoin annuellement, leur prix moyen, le mode d'emballage (sac ou caisse) qu'ils préféreraient, et, d'une manière générale, tous les renseignements de nature à éclairer les producteurs de l'Indo-Chine et à leur permettre de donner à la nouvelle culture tout l'essor que nous désirons lui voir prendre.

Vous trouverez, ci-joint, à titre d'échantillon, 2 kilogr. d'écorce du Cây-dâ de Cochinchine, provenant des plantations de M. Canavaggio, à Thu duc.

Recevez, etc. *Signé :* Paul Doumer.

Biebrich, le 13 août 1898.

Monsieur le Directeur,

Dans le numéro du mois d'août de votre journal (page 298) nous trouvons, comme nouveau colorant mis en vente par nous en 1897, le « bleu Sedan », « qui présente beaucoup d'analogies avec le bleu pour coton 2R (By) ».

Nous nous permettons de vous faire remarquer que cette indication est erronée; nous ne vendons pas une marque « bleu Sedan »; nous supposons plutôt qu'il s'agit ici de nos couleurs *bleus diazines* qui, de caractère basique, s'emploient notamment comme substituts de l'indigo, à cause de leurs bonnes propriétés et leur grande solidité à la lumière. Nous avons lancé depuis 1897 les marques B, BN et BR, ainsi que les bleus diazines brillants B et 2B.

Avec prière de bien vouloir faire figurer une rectification dans votre prochain numéro, nous vous prions d'agréer, etc. Kalle et Cie.

(1) *Rev. gén. des mat. col.*, 1897, p. 304.

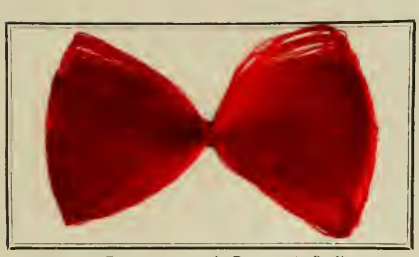
Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

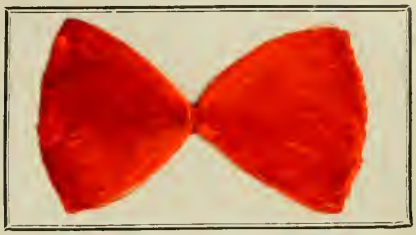
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 22. Tome II. 1er Octobre 1898.

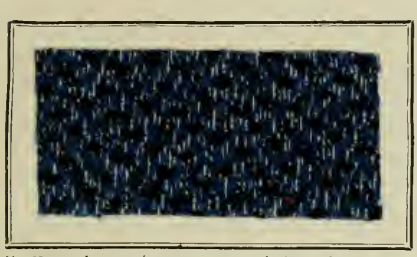
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XI.



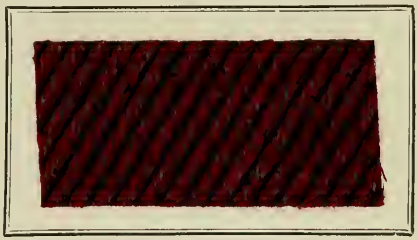
N° 65. — **Rouge pour soie R.** (5 0/0) (*Badische*).



N° 66. — **Rouge pour soie G.** (4 0/0) (*Badische*).



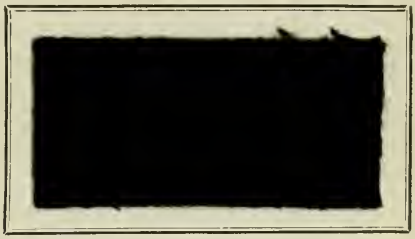
N° 67. — Impression sur coton imitant les articles tissés.



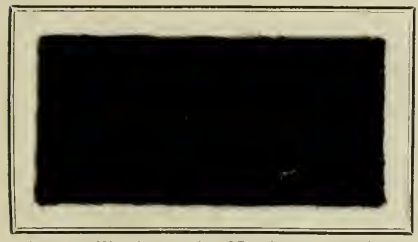
N° 68. — Impression sur coton imitant les articles tissés.

Couleurs d'alizarine sur drap de laine mordancé au bichromate et à la **lignorosine.**

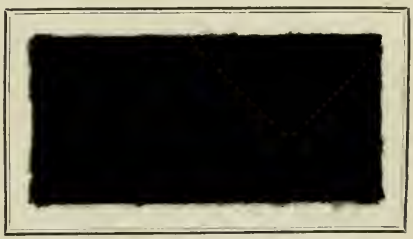
N° 69 — **Bleu DNW** (*O*, 4 0/0 [*M.*]. **Jaune GG W** (0,025 0/0) [*M.*]. **Noir WR.** (0,4 0/0 [*B.*]. **Brun W** 40 0/0 (0,75 0/0) [*B.*].



N° 70. — **Orangé W.** 40 0/0 (3 0/0) [*B.*]. **Noir WR** (2,5 0/0) [*B.*]. **Extrait de bois jaune liquide** (2 0/0.)



N° 71. — **Alizarine cyanine RR.** pâte (20 0/0) [*By.*]. **Bleu noir B.** (1,5 0/0) [*By.*].



N° 72. — **Noir WR.** 40 0/0 (2,5 0/0) [*B.*]. **Céruléine B.** (2,5 0/0) [*M.*]. **Extrait de bois jaune liquide** (5 0/0).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 23. — Tome II — 1er novembre 1898

ÉTUDE SUR LA TEINTURE D'UNE OXAZONE

(RÉSAZURINE, RÉSORUFINE, BLEUS FLUORESCENTS, LAKMOÏDE)

Par M. Adolphe BECK.

En 1872, Weselsky, faisant réagir l'acide nitrique saturé d'acide nitreux sur une solution éthérée de résorcine, obtint deux couleurs solubles en bleu dans les alcalis, avec une fluorescence rouge, qu'il nomma diazorésorcine et diazorésorufine.

En 1880, reprenant avec Bénédick l'étude de ces colorants, ces chimistes en préparèrent des dérivés bromés, livrés au commerce par la maison Bindschedler et Busch, sous le nom de bleus fluorescents.

Plus tard Brunner, par une voie détournée (action du nitrobenzène et de l'acide sulfurique sur la résorcine à haute température) réussit à former les colorants de Weselsky. Brunner et Kraemer tentèrent d'en établir la formule de constitution et furent amenés à les appeler : azorésorcine et azorésorufine.

Ces dénominations, de même que les précédentes, étaient erronées, comme le montrèrent les travaux postérieurs de Nietzki, Dietz et Maeckler. Ces savants considèrent ces produits comme des dérivés hydroxylés de la phénoxazine de Bernthsen. Nietzki en a indiqué plusieurs modes de préparation; il en a fait entre autres la synthèse, en oxydant un mélange de nitrosorésorcine et de résorcine.

Il est évident que dans le procédé Weselsky, la nitrosorésorcine formée par l'action de l'acide nitreux sur la résorcine se condense avec un excès du phénol sous l'influence oxydante de l'acide nitrique. La formation du lakmoïde, préparé en chauffant un mélange de nitrite de soude et de résorcine, peut s'expliquer de la même façon. Ses propriétés sont analogues à celles des colorants de Weselsky et Nietzki; il est d'ailleurs constitué par le mélange des deux colorants que Nietzki appelle résazurine et résorufine.

La résazurine, la résorufine, les bleus fluorescents ou le lakmoïde teignent les fibres végétales en une nuance gris bleu, très fugace. La laine et la soie se colorent en un beau bleu violacé très pur. On recommandait d'opérer dans une eau savonneuse, mais par cette méthode les nuances sont peu foncées proportionnellement à la dose de colorant mis en œuvre. Les acides même dilués font virer le bleu au rouge vineux en détruisant la combinaison sodique ; l'acide carbonique de l'air produit à la longue cette décomposition. (Mettant à profit cette sensibilité du lakmoïde aux influences acides, on l'a proposé comme indicateur dans les analyses volumétriques : titrage des borates, silicates, carbonates alcalins.) Par un passage en savon ou en carbonate de soude, les teintes sont fortement dégradées.

Le peu de rendement et la faible résistance de ces bleus aux agents chimiques en ont beaucoup limité l'emploi ; ils sont aujourd'hui complètement abandonnés.

Les quelques essais que nous décrirons plus loin montreront le parti qu'il était possible de tirer de ces produits, en employant un procédé de teinture judicieux.

Nous avons employé le lakmoïde préparé en chauffant un mélange de :

7 p. résorcine
11 p. nitrite de soude.

Vers 104-110° C., la réaction commence; à 125° environ, elle devient très violente, il se produit un abondant dégagement d'ammoniaque; l'opération est terminée lorsqu'une prise d'essai est soluble dans l'eau en bleu violâtre. Le nitrite n'est pas complètement entré en réaction (1), mais le produit obtenu peut avantageusement servir à la teinture, sans purification préalable.

Pour un bleu foncé, on teint la laine avec :

(1) Cet excès de nitrite de soude est nécessaire à la formation d'un produit donnant des nuances pures.

10 % lakmoïde
10 % acétate d'ammoniaque 25° B.

L'opération est commencée à la température ordinaire, puis on chauffe le bain graduellement jusqu'à 95° C., et continue l'ébullition pendant 3/4 d'heure à 1 heure (échant. n° 74).

Si, après une demi-heure d'ébullition, on ajoute au bain précédent, à deux reprises :

2 % acide acétique 50 %

et que l'on maintienne l'ébullition pendant 3/4 d'heure, la nuance devient très foncée et le bain s'épuise complètement. Les bleus ainsi formés ne sont pas très solides au foulon, une partie du colorant n'étant fixée que superficiellement ; leur nuance est cependant intéressante (échantillon n° 75).

Mais si, au bain épuisé, après addition d'acide acétique, on ajoute :

2 % bichromate de soude

et que l'on continue le chauffage 1/2 heure, le bleu primitif vire au noir bleu, d'une bonne résistance à la lumière et très solide au savonnage.

Avec :

3 % bichromate de soude,

le noir est légèrement verdâtre (échantillon n° 76) ; il gagne en beauté et en intensité après savonnage.

4 % bichromate de soude

détruisent en partie le colorant en donnant une nuance bronze sans valeur.

La présence simultanée du nitrite de soude et du bichromate alcalin a une action favorable sur la nuance du noir ; de la laine teinte avec la solution alcaline pure des colorants constitutifs du lakmoïde donne, après traitement en bichromate de soude, une nuance se rapprochant du noir, mais moins intense que celle fournie par le produit impur.

Ce noir est probablement un produit d'oxydation de la résazurine et de la résorufine dont le mélange constitue le lakmoïde. Essayant de l'obtenir en nature, pour en étudier les propriétés, nous avons chauffé en proportions convenables un mélange de résorcine, d'une solution de bichromate de potasse et de nitrite de soude sec ; le produit de la réaction est soluble dans l'eau. Sa solution violet noir teint directement en noir solide la laine et la soie, de préférence en bain légèrement acidulé soit par l'acétate d'ammoniaque, le bitartrate de potasse, l'émétique, etc. La teinture en noir se trouve donc simplifiée grâce à la solubilité de ce produit. Une tentative faite dans le but de former le noir dans le bain de teinture en présence de la fibre, sans passer par l'intermédiaire du bleu, a complètement échoué.

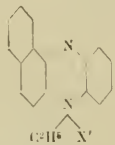
Ajoutons, pour conclure, que ces quelques indications ne prétendent pas faire concurrencer les colorants qui font l'objet de cette note avec le noir bleu naphtyl ou les noirs naphtol et leurs similaires dont ils donnent les nuances ; mais à l'époque de leur découverte, leur prix élevé n'eût pas été un obstacle à leur application industrielle, et la méthode de teinture que nous avons préconisée n'eût fait que leur donner un regain de valeur et peut-être généraliser leur emploi, jusqu'à l'apparition des bleus et noirs de date plus récente, dont un grand nombre ne présentent même pas leur intérêt. Ces résultats nous montrent en outre le lien intime qui rattache la chimie des couleurs à l'art du coloriste.

Laval, octobre 1898.

L'ÉTHONAPHTOPHÉNAZONIUM ET SES DÉRIVÉS

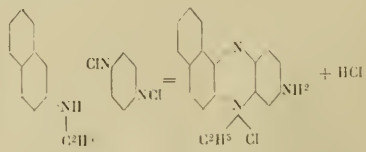
Par M. W. SCHAPOSCHNIKOFF.

Les matières colorantes, dérivées de l'éthonaphtophénazonium :



représentent les safranines ou les indulines qui renferment un radical d'éthyle lié à l'azote azonique pentavalent.

Comme produit de départ, je me suis servi du dérivé *B*-aminé d'éthonaphtophénazonium que j'ai obtenu en condensant la dichlorquinonediimine avec la base d'éthyle-β-naphtylamine :



L'éthyl-β-naphtylamine a été préparée suivant les indications de M. Fischer (*Ber.* **26**, 193), en chauffant, au bain-marie, pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant, un mélange en quantités égales de β-naphtylamine et de bromure d'éthyle en solution alcoolique. Le bromure obtenu a été traité avec de la soude caustique, la base extraite par l'éther, lavée et séchée.

Si on mélange des quantités moléculaires de

dichlorquinonediimine et de base d'éthyl-β-naphtylamine, la condensation commence après un chauffage léger et puis marche tout tranquillement. Elle est terminée quand l'intensité de couleur de la solution n'augmente plus; la couleur normale est rouge jaunâtre; une nuance brunâtre indique toujours la formation des produits secondaires.

Il est possible d'opérer directement la condensation avec le bromure d'éthyl-β-naphtylamine, mais sous ces conditions la réaction n'est pas nette et s'effectue trop énergiquement; le mélange s'échauffe fortement, la solution devient brun rouge foncé, le rendement diminue considérablement, et le produit même n'est pas pur.

La condensation terminée, on dilue la solution alcoolique par 4-5 vol. d'eau; on agite fortement et on laisse reposer. Les impuretés se déposent. On filtre la solution claire et on précipite la matière colorante par NaCl. Elle peut être purifiée par des cristallisations répétées dans l'eau acidulée. Le rendement est de 50 % des produits employés.

Le colorant pur se présente sous forme d'aiguilles soyeuses de couleur jaune d'or. Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool; la solution alcoolique montre une fluorescence. Le sulfate et le nitrate sont moins solubles que le chlorhydrate. Les sels doubles de zinc, mercure, or, platine, sont à peu près insolubles. Le chloroplatinate se dissout un tout petit peu dans l'eau chaude; c'est une poudre cristalline rouge foncé.

0,2790 gr. de sel, desséché à 120° C., ont donné 0,0563 gr. Pt.

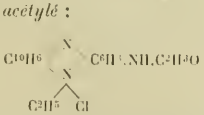
	Calculé pour $(C^{18}H^{16}N^2Cl)^2PtCl^6$.	Trouvé.
Pt.....	20,31 %	20,20 %

La base du colorant est précipitée des solutions aqueuses des sels par les alcalis caustiques, sous forme de petits cristaux violets; les carbonates alcalins ne précipitent pas la base.

L'acide sulfurique concentré donne une solution violette du colorant; par dilution avec l'eau, elle vire au vert, puis au rouge primitif.

Cette matière colorante teint en rouge jaunâtre la soie, la laine et le coton tanné.

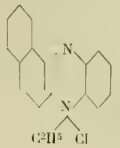
Le *dérivé acétylé* :



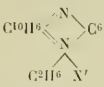
s'obtient en chauffant légèrement, au bain-marie, le mélange d'une molécule de colorant, d'une 1/2 mol. d'acétate de soude anhydre et de la quantité nécessaire d'anhydride acétique. La réaction est terminée quand la couleur de la solution devient jaune brunâtre, et que la nuance rouge a complètement disparu. On dilue avec l'éther le liquide refroidi, on filtre à la trompe, on lave avec de l'éther. Par cristallisation dans l'eau, on obtient de très jolis prismes à éclat métallique vert.

L'acide sulfurique concentré dissout le dérivé acétylé avec une couleur rouge violet qui vire au vert par dilution avec l'eau, puis au jaune.

L'*éthonaphtophénazonium* :



a été préparé par la méthode générale due à M. Kehrmann. On dissout le colorant ou son dérivé acétylé dans de l'acide sulfurique concentré, sans excès, en refroidissant toujours le ballon par l'eau froide, puis on dilue peu à peu la solution acide jusqu'à ce qu'on arrive à la couleur verte. Cette solution renferme probablement le sel diacide de la formule :



Celui-ci se diazote facilement, en ajoutant goutte à goutte une solution aqueuse concentrée de $NaNO^2$. Il est nécessaire que la réaction s'effectue rapidement et à froid. Après avoir dilué la solution du diazoïque avec 3 volumes d'alcool, on laisse à la température ordinaire. Il se dégage de l'azote, le liquide sent l'aldéhyde et devient orangé. L'éthonaphtophénazonium peut être isolé à l'état de nitrate, chromate ou d'un sel double. C'est le chlorure ferrique qui convient le mieux; il précipite le chromogène quantitativement dans la solution additionnée d'acide chlorhydrique, sous forme de petits cristaux jaune d'ocre. On les filtre à la trompe et on lave avec de l'acide acétique glacial. Le chloroferrate d'éthonaphtophénazonium est bien soluble dans l'eau chaude, il se dissout difficilement dans l'alcool et dans l'acide acétique. Ces solutions montrent une fluorescence jaune. Il n'est pas facile de faire cristalliser ce sel double et d'obtenir de bons cristaux.

Les carbonates alcalins décomposent le chloroferrate; il se forme du carbonate d'éthonaphtophénazonium. Je me suis servi des solutions de celui-ci pour préparer les différents dérivés que je vais décrire.

Le chloroferrate fond à 205° C.

0,4395 gr. de sel, séché à 115°, ont donné 0,0769 gr. Fe^2O^3

	Calculé pour $C^{18}H^{16}N^2Cl.FeCl^3$.	Trouvé.
Fe^2O^3.....	17,51 %	17,49 %

Le *chloroplatinate* représente une poudre cristalline jaune orangé qui ne se dissout pas dans l'eau froide.

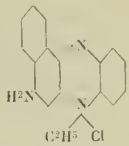
0,3524 gr. de sel, séché à 125° C., ont donné 0,0739 gr. Pt.

	Calculé pour $(C^{18}H^{16}N^2Cl)^2.PtCl^6$.	Trouvé.
Pt.....	20,97 %	20,97 %

En qualité de vrai chromogène, l'éthonaphtophénazonium est non seulement une substance mère, mais aussi le point de départ de toute une série de matières colorantes. Les amines primaires et secondaires se combinent avec lui directement, en donnant naissance aux dérivés, substitués dans la position *para* par rapport à l'azote azinique trivalent.

Ainsi on obtient des nombreux analogues de rosinduline et de ses congénères; je vais décrire ici les représentants les plus typiques de cette série.

L'*éthorosinduline* :



se forme par l'action directe de NH^3 sur l'éthonaphtophénazonium en solution alcoolique. On chauffe très légèrement celle-ci, additionnée d'ammoniaque concentrée et en faisant passer un courant d'air. Le liquide devient peu à peu rouge orangé. Quand la couleur arrive à son maximum d'intensité, on laisse la solution s'évaporer à l'air dans une capsule; puis on extrait le résidu avec de l'eau chaude, on filtre et précipite le colorant par le nitrate de soude. En faisant cristalliser dans l'alcool, on obtient les cristaux orangés.

Le nitrate, facilement soluble dans l'eau et l'alcool, montre une forte fluorescence.

Les alcalis caustiques et l'ammoniaque surtout précipitent la base à l'état de paillettes ayant l'éclat de l'or.

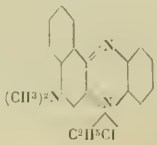
Les sels doubles peu solubles sont nombreux; c'est le chloroplatinate qui fut analysé.

0,2614 gr. de sel, desséché à 120°, ont donné 0,0531 gr. Pt.

	Calculé pour $(C^{18}H^{16}N^3Cl^2)\,PtCl^4$.	Trouvé.
Pt.....	20,31 %	20,31 %

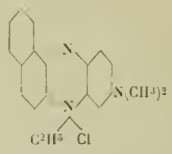
Le colorant que je viens de décrire et qui représente un dérivé de l'éthonaphtophénazonium, substitué dans le noyau naphtalique, est l'isomère du corps décrit au commencement de cet article. La différence entre les deux substances, due à la présence du groupe NH^2 dans un noyau (benzénique) ou dans l'autre (naphtalique), est très considérable : tandis que la première matière colorante est rouge orange, la seconde a la couleur jaune orangé; celle-ci donne, en outre, plus facilement la base.

La *diméthyl-éthorosinduline* :



s'obtient par la méthode précédente, en remplaçant l'ammoniaque par la diméthylamine. Ce colorant possède une couleur plus rougeâtre. Il faut remarquer qu'il perd facilement le groupe $CH^3)^2N$, si on fait bouillir les solutions aqueuses des sels en présence d'acides ou de sels minéraux.

L'isomère de cette matière colorante est le produit que j'ai obtenu en condensant la base d'éthyl-β-naphtylamine avec le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline :



On mélange les substances indiquées dans la proportion moléculaire et on chauffe leur solution alcoolique au bain-marie au réfrigérant ascendant. Le colorant cristallise par le refroidissement du liquide. Le bromure se présente sous forme de longues aiguilles prismatiques violet foncé. La matière colorante possède une couleur violette avec fluorescence rouge; elle teint la soie, la laine et le coton tanné.

Si on compare ces deux colorants isomères, la différence est bien prononcée : *N*-substitué est orange, *B*-substitué est violet. Ainsi le groupe $N(CH^3)^2$ fait ressortir plus nettement l'influence de sa position que nous avons déjà signalée pour les dérivés *N* et *B*-aminés d'éthonaphtophénazonium.

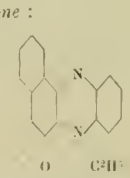
La diméthyl-étho-isorosinduline se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge violet; diluée par l'eau, la solution devient verte, puis violette.

Le chloroplatinate représente une poudre cristalline vert bleu, insoluble dans l'eau.

0,2956 gr. de sel, desséché à 120°, ont donné 0,0567 gr. Pt.

	Calculé pour $(C^{20}H^{20}N^3Cl)^2PtCl^4$.	Trouvé.
Pt.....	19,19 %	19,18 %

L'*éthorosindone* :



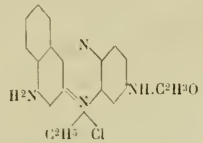
se forme par élimination du groupe $N(CH^3)^2$ de la diméthyl-étho-rosinduline; on peut l'obtenir aussi en faisant bouillir la base ou les sels d'éthonaphtophénazonium avec de la soude caustique. La transformation marche facilement et quantitativement.

L'éthorosindone cristallise par refroidissement à l'état de paillettes brillantes. On peut les faire cristalliser dans le benzène ou dans l'al-

cool. Le point de fusion est de 181° C. Ses solutions dans l'eau, l'alcool et le benzène ont une couleur jaune rougeâtre et montrent une fluorescence jaune assez prononcée. L'éthorosindone est une faible base; ses sels sont jaunes.

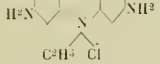
Nous venons d'examiner l'action de l'ammoniaque, des amines primaires et secondaires sur l'éthonaphtophénazonium. Les substitutions tout analogues ont lieu dans la molécule du dérivé *B*-aminé acétylé d'éthonaphtophénazonium.

L'*acétyl-étho-naphtophénosafranine* :



se forme par l'action directe de l'ammoniaque sur le dérivé acétylé d'étho-isorosinduline en solution alcoolique et en présence d'air. La réaction terminée, la couleur du liquide prend une nuance rouge brun. On laisse s'évaporer l'alcool, la substance cristallise en feuillets verts brillants. On les dissout dans l'acide sulfurique 50 %, puis on élimine le groupe acétyle en faisant bouillir cette solution acide. Le chlorure de sodium précipite le nouveau colorant dans la solution diluée par l'eau.

L'*éthonaphtophénosafranine* :



obtenue comme je viens de l'indiquer, peut être purifiée par recristallisation dans l'alcool. Le colorant se présente sous forme de petits prismes à l'éclat métallique. Il possède une très jolie couleur rose et une fluorescence jaune remarquable. Celle-ci est très visible sur les teintures en soie.

La substance est bien soluble dans l'alcool et dans l'eau ; des acides précipitent les sels correspondants. Les alcalis caustiques donnent la base qui est soluble dans l'éther avec une couleur jaune et une fluorescence verdâtre.

Le chloroplatinate représente une poudre cristalline rouge.

0,3012 gr. de sel, séché à 120°, ont donné 0,0601 gr. Pt.

	Calculé pour $(C^{18}H^{17}N^5Cl)^2 PtCl^4$.	Trouvé.
Pt.....	19,70 %	19,75 %

Les sels d'éthonaphtophénosafranine, ainsi que les sels de tous les colorants décrits, possèdent une saveur amère.

En résumé, nous pouvons tirer de notre recherche les conclusions suivantes :

1° Les substances, obtenues par les condensations décrites ci-dessus et leurs dérivés, appartiennent à la classe des bases d'azonium et représentent toutes les propriétés des matières colorantes, dérivées du chromogène d'étonaphtophénazonium;

2° Le remplacement du radical aromatique lié à l'azote azonique pentavalent par un radical gras n'a pas une influence essentielle sur le caractère et les propriétés des matières colorantes;

3° L'influence des radicaux différents, liés à l'azote azonique pentavalent, n'est pas plus grande et plus profonde que celle des radicaux acides dans des différents sels du même colorant;

4° La position du même groupe substituant dans l'un ou dans l'autre noyau de la molécule exerce une influence essentielle sur la couleur et les propriétés des matières colorantes.

Institut technologique de Saint-Petersbourg.

RONGEAGE DU ROUGE TURC PAR LA MÉTHODE ALCALINE

Par M. Wlad. TRIAPKINE.

Lavage. — Au sortir du bain de dégommage, les pièces sont lavées au large dans la cuve à roulettes où les tuyaux injecteurs projettent l'eau sur et à travers le tissu. La cuve se termine par des rouleaux, qui expriment l'excès d'eau du tissu.

Nettoyage final. — Au sortir du bain de dégommage dans les conditions ordinaires du traitement, les couleurs rongées peuvent être plus ou moins pures selon la composition du rouge et l'espèce des rongeants.

Les rongeages faits sur rouge bleuâtre sont ordinairement accompagnés de petites traces des produits colorés (alizarates). Par suite de la présence de ces derniers sur les endroits rongés, le blanc possède un ton violet rosé, le jaune étant développé est pâle et verdâtre, le rose est plus ou moins masqué et terne.

Pour rendre les couleurs pures et éclatantes, il est indispensable, dans ce cas, d'effectuer une opération finale qui a pour but d'enlever les petites traces d'alizarates des endroits rongés.

Quant aux couleurs rongées sur rouge aux trioxyanthraquinones, elles sont ordinairement assez pures et dans bien des cas ne demandent pas à être purifiées, surtout les couleurs blanches, faites avec le rongeant au stannite de soude, le rose, le bleu, tandis qu'il est souvent nécessaire de purifier les couleurs renfermant de l'oxyde de plomb.

En général, on peut dire qu'il est d'autant plus utile de donner un nettoyage final aux couleurs

que les rouges renferment de l'alizarine pure.

On doit ajouter qu'il devient parfois nécessaire de purifier les couleurs qui ordinairement ne le sont pas, suivant la marche du traitement, ou de répéter l'opération du nettoyage dans le cas d'impressions qui ne sont pas complètement réussies.

Pour enlever les traces des produits colorés et purifier les couleurs, on se sert : du savonnage, du chlorage et du chromatage en bain de chrome acidulé.

Nous verrons ce dernier traitement quand nous examinerons le chromatage.

Savonnage. — S'applique plus souvent pour nettoyer les rouges aux trioxyanthraquinones; en d'autres cas, ne s'applique que rarement. Cette opération peut se faire au large et en boyaux; dans ce dernier cas, le savonnage dure 15-30' à 50-60° C.

Chlorage. — Cette opération s'applique généralement pour nettoyer les couleurs sur rouges bleuâtres, quoiqu'il s'emploie parfois aussi pour purifier les couleurs sur rouge jaunâtre.

Elle se fait de façon que les pièces dégommées en silicate de soude, lavées et exprimées, entrent dans la cuve à roulettes, renfermant la solution de chlorure de chaux. Le tissu, imbibé de la solution chlorée, est exprimé et entre dans une petite boite, où il est soumis à l'action de la vapeur, amenée à l'aide de tubes perforés. Les pièces restent dans la boite environ 1/4 de minute. Décomposé par l'action de la chaleur, le chlorure de chaux exerce une action oxydante sur les alizarates qui accompagnent les couleurs et détruit ces produits colorés. Les couleurs deviennent pures. L'intensité du bleu et du vert ne souffre pas de ce traitement.

Pour éviter les inégalités sur les parties du dessin, on doit avoir soin qu'il n'y ait pas de plis ni de retroussement aux lisières des pièces pendant le foulardage en bain de chlore. On doit veiller aussi à ce que la vapeur se répande uniformément dans toutes les parties de la boite, surtout quand cet appareil est construit pour deux largeurs de tissu. Pour éviter tout inconvénient, on place à l'entrée de la cuve et en avant des exprimeurs un élargisseur quelconque et on amène la vapeur dans la boite des deux côtés de cette dernière.

Quant à la concentration, elle varie selon la nature du rouge et la pureté des couleurs.

Comme les pièces subissent le chlorage immédiatement à la suite du lavage, elles entrent mouillées dans le bain de chlore. Par conséquent, la concentration de ce bain doit correspondre au degré d'humidité des tissus. Les rouges étant dégraissés dans le bain de dégommage deviennent plus sensibles à l'action du bain de chlore.

On doit régler la force du bain pour que l'intensité des pièces n'en souffre pas. On doit avoir soin que le dégommage, dans les conditions qui ont été indiquées, soit aussi parfait que possible, afin d'éviter un chlorage énergique.

Si le traitement des pièces s'opère continuellement et si celles-ci entrent mouillées dans le bain de chlore, la concentration de ce dernier, pour les rouges bleuâtres, varie ordinairement de 1 à 1 1/2° B., rarement elle atteint 2° B. Pour les rouges jaunâtres renfermant des petites quantités d'alizarine pure, on donne un chlorage léger de 0,1 à 0°,25 B. On ne chlore pas ordinairement les rouges obtenus avec les trioxyanthraquinones pures.

Pendant que les pièces marchent, on alimente le bain pour maintenir la concentration nécessaire. Il est essentiel d'employer des solutions autant que possible fraîchement préparées.

La manière de nettoyage indiquée précédemment donne, dans le rongeage des rouges bleuâtres, les couleurs les plus pures et les plus brillantes.

A la suite du chlorage, les pièces doivent être soigneusement lavées et rincées. Le lavage se fait au large d'une façon analogue à celle que nous avons décrite après le dégommage.

Chromatage. — Après avoir dégommé et, s'il est nécessaire, nettoyé les pièces qui ont des couleurs renfermant de l'oxyde de plomb, telles que le jaune, le vert, on les laisse traverser le bain de chrome dans lequel le jaune et le vert se développent par suite de la formation de chromate de plomb.

L'acide silicique (SiO^2) déposé sur les endroits rongés dans le bain du dégommage, ne s'enlève pas, comme l'analyse l'a démontré, dans les opérations successives et reste adhérent aux fibres.

Le silicate de soude des couleurs rongeantes ainsi que du bain de dégommage influe sur la nuance du jaune en lui communiquant un ton plus clair. On peut croire que l'acide silicique entre dans la composition du jaune de chrome et il se forme, peut-être, sur les endroits rongés, des combinaisons complexes contenant du chromate de plomb et du silicate de plomb, analogues aux sulfochromates.

Les rongeages faits avec la couleur au zincate de soude et renfermant de l'oxyde de zinc ne se teignent pas en jaune lors du passage en bain de chrome, comme on pourrait le croire : ils restent blancs.

Les combinaisons plombiques, qui se trouvent formées sur les endroits rongés après que les pièces ont été dégommées, ayant été traitées dans le bain chauffé de chromate de potasse neutre (jaune), se transforment difficilement en chromate de plomb, et fournissent, dans ces conditions, un jaune très pâle ou seulement des traces de jaune, selon la concentration du bain de dégommage, tandis que la même couleur, imprimée sur tissu blanc, après fixage par le vaporisage et passage en eau bouillante, se laisse facilement convertir en jaune nourri.

Les silicates plombiques, déposés aux en-

droits rongés, se transforment en jaune de plomb d'autant plus facilement que le bain de chrome est plus riche en acide chromique libre. Le passage dans le bain de bichromate de potasse ou de soude est suffisant pour achever la transformation en jaune des composés plombiques. Cependant, dans la pratique, il arrive que l'on emploie, pour le développement du jaune, un bain de bichromate additionné de quelques acides minéraux et organiques et, par conséquent, plus riche en éléments d'acide chromique libre.

Nous allons voir maintenant les conditions du chromatage.

Température. — La formation de chromate de plomb peut se faire à froid, mais alors le développement du jaune s'accomplit lentement et demande des solutions plus concentrées pour obtenir un jaune nourri. On chauffe ordinairement à l'ébullition le bain de chromate alcalin; à cette température, le jaune se développe rapidement et est bien nourri. Les jaunes et les verts sont aussi ordinairement plus purs et plus éclatants que ceux obtenus à froid. Cette différence s'explique par l'action de l'acide chromique libre du bichromate, qui détruit plus facilement et plus complètement les traces les plus petites d'alizarates, qui peuvent se trouver aux endroits rongés et qui ternissent les couleurs.

Concentration. — Le développement du jaune peut se faire dans les bains assez faibles, mais la durée d'immersion doit être, dans ce cas, très prolongée. La concentration du bain doit concorder avec la durée de passage. Si le temps de passage est court, la concentration est plus forte, autrement la concentration peut être plus faible. Il est avantageux de prendre les solutions plus faibles et de donner les passages plus prolongés, parce que l'étoffe enlève des quantités moins grandes de bichromate et la perte est plus faible. Le chromatage peut se faire dans des cuves à tourniquet et dans des cuves à roulettes au large.

Dans le premier cas, les pièces circulent dans la cuve 15-20′, la concentration du bain varie de 1,5 à 2 p. de bichromate de potasse pour 100 d'eau, et dans le deuxième on prend 2,75-3 °/₀ d'eau et quelquefois, mais plus rarement, on élève la solution à 3,5 °/₀. La durée d'immersion étant 3/4 à 1′1/2.

Dans bien des cas, on établit la concentration du bain au densimètre, de 1 1/2 à 2° B.

L'ébullition du bain de chrome diminuant le volume du liquide, il faut aussi avoir soin de maintenir le niveau constant.

Comme les pièces entrent mouillées dans le bain, elles n'enlèvent pas de liquide, mais une certaine quantité du bichromate s'en va avec les pièces et une autre quantité d'acide chromique du bichromate est consommée par la formation du jaune de chrome. Il est donc nécessaire d'alimenter le bain de chrome en y ajoutant du bichromate. On compte une consommation moyenne de 165 gr. de bichromate par pièce de 50 m.

Dans bien des cas, surtout si le traitement est continu, l'alimentation du bain se fait à la densité que l'on maintient à 1 1/2 à 2° B.

Nous faisons remarquer que si les pièces subissent un chlorage préalable, elle peuvent retenir les traces de chaux qui, en se combinant avec l'acide chromique du bichromate, peuvent changer la composition du bain.

Si les pièces ont des dessins très chargés en jaune et en vert, la consommation d'acide chromique libre du bichromate peut dépasser la quantité qui existe dans le bichromate qui alimente le bain de chrome, et à mesure que les pièces passent dans le bain, ce dernier s'épuise de plus en plus en acide chromique libre. Le développement du jaune se fait plus difficilement dans ces conditions, et la couleur paraît pâle et insuffisante, malgré la densité aréométrique suffisante du bain. Il faut alors faire quelque addition de bichromate.

On trouve, parfois, avantage à ajouter au bain de chrome, ainsi modifié par la consommation de l'acide chromique libre et aussi par la transformation des traces de chaux, une certaine quantité d'acide quelconque: sulfurique, hydrochlorique ou acétique pour rendre le bain plus riche en acide chromique libre et obtenir un jaune plus nourri et plus brillant. On remplace quelquefois ces acides par le sulfate d'Al renfermant de l'ac. libre pour transformer les chromates contenus dans le bain en bichromates et obtenir un jaune plus nourri et brillant.

Comme le sel d'ammoniaque est susceptible de transformer, à l'ébullition, les chromates en bichromates, on introduit parfois, dans ce but, ce sel dans la composition du bain de chrome en raison de 50-100 gr. par litre.

Mais le plus souvent on se passe de ces corps et on règle la composition avec le bichromate de potasse ou de soude seul.

Le bain de chrome du procédé alcalin ne se salit que faiblement par le transport des corps dérivés des opérations précédentes, au contraire de ce qui se passe dans le procédé à la cuve décolorante. Par cette raison, le bain peut servir à chromater beaucoup de pièces sans le renouveler complètement.

La réussite du jaune sous le rapport de la beauté et de la pureté dépend considérablement de l'opération de la purification des endroits rongés; si ces derniers sont complètements exempts des produits colorés, la couleur est brillante et possède un ton orangé pur, tandis que dans le cas contraire la couleur est pâle et possède un ton verdâtre (1). Il peut arriver qu'une couleur

(1) On voit facilement le degré de la pureté du jaune si on place l'échantillon entre les yeux et la lumière. Le ton du jaune doit être orangé, mais non verdâtre.

parfaitement purifiée fournisse un jaune pâle et insuffisant. Si cette circonstance ne dépend pas de la pauvreté de la couleur d'impression en plomb, il peut venir de la trop grande pauvreté du bain de chrome en acide chromique.

Les cuves dans lesquelles se fait le chromatage sont en fonte et doublées en plomb. Le bain est chauffé par des tubes en cuivre. Les cuves à roulettes se terminent par des exprimeurs en caoutchouc, ayant pour but d'exprimer plus fortement les pièces, pour éviter une consommation trop grande en bichromate.

Les cuves à roulettes se composent de deux compartiments; le premier est le plus grand : il renferme le bain de chrome; le deuxième contient de l'eau bouillante qui enlève la plus grande partie du bichromate entraînée par les pièces. Le liquide se concentre peu à peu et peut être repompé dans le premier compartiment pour monter le bain de chrome, ou peut être employé pour alimenter ce bain.

Chromatage en bain de chrome acidulé. — Parfois on fait passer les pièces dans ce bain immédiatement après le dégommage et lavage sans nettoyage préalable.

Le traitement dans le bain de chrome additionné d'acide a pour but non seulement de développer le jaune, mais aussi d'enlever les traces des alizarates retenus sur les endroits rongés.

L'acide chromique, qui se forme dans ces conditions, exerce une action oxydante sur les alizarates et détruit ces derniers.

L'acide le plus usité est l'acide hydrochlorique additionné parfois d'acide acétique. Plus rarement on emploie l'acide sulfurique et l'acide nitrique.

Le jaune ainsi obtenu est plus orange que le jaune ordinaire, surtout si on emploie l'acide hydrochlorique dont il faut éviter une trop grande dose, car le jaune n'aurait plus d'éclat.

Le bain de chrome additionné d'acides peut altérer le fond rouge turc, surtout les rouges aux trioxyanthraquinones. L'intensité du bleu peut aussi souffrir considérablement.

Les quantités d'acides et les conditions du traitement sont variables; elles se règlent de façon que l'intensité du rouge ne souffre pas.

Vu ces influences du bain sur le rouge, le chromatage des pièces se fait alors à une température qui ne dépasse pas 40-50° C., et la durée d'immersion est plus courte.

La quantité de bichromate de potasse varie de 20-40 gr. par litre; quant à celle des acides, elle est très variable, selon les conditions du traitement (température, durée de passage) et selon la nature des acides. La dose d'acide hydrochlorique sera par exemple de 10 à 40 p. à 20° B. pour 100 p. de bichromate de potasse.

Voici un exemple de composition de bain de chrome additionné d'acide.

Bain de chrome.

500 000 gr.	eau.
20 000 gr.	bichromate de potasse.
10 000 gr.	acide acétique 6° B
2 000 gr.	acide hydrochlorique 20° B.

Les pièces traversent le bain chauffé à 40-45° C.; elles y restent environ 1/2' et en sortant passent dans l'eau bouillante, puis sont bien lavées dans l'eau froide.

Nous remarquerons que cette manière de traiter les pièces ne donne pas des couleurs très éclatantes, surtout sur les rouges bleuâtres. De plus, l'intensité du bleu s'affaiblit très facilement. Le chromatage en bain de bichromate seul après chlorage fournit des résultats plus uniformes et les couleurs plus brillantes.

Les pièces chromatées doivent être soumises à un lavage et rinçage final qui se fait au large ou au traquet. Il ne reste plus qu'à sécher et apprêter.

Passage en acide. — Il est des cas où les pièces n'ont pas besoin de purification (savonnage et chlorage) au sortir du dégommage (p. ex. blanc au stannite sur rouge aux trioxyanthraquinones). Les composés alcalins du bain de dégommage ternissant un peu le fond rouge, pour aviver ce dernier on les fait passer, après les avoir lavées, en bain d'acide sulfurique ou hydrochlorique très faible; ces acides ont été remplacés parfois par le sulfate d'alumine. On donne aussi quelquefois ce passage aux pièces après les avoir chromées et lavées.

Appareil continu pour le traitement des pièces imprimées avec les couleurs alcalines. — Les divers passages employés dans le traitement des pièces, se font ordinairement en une seule opération. On se sert pour cela d'un appareil continu, représenté par les figures 5 et 6 de la pl. I[1]. Le tissu entre dans la cuve à eau A. Il peut passer, au besoin, du bain dans l'air à l'aide des roulettes intermédiaires (*a.a,a*). Étant fortement exprimées entre les rouleaux, les pièces entrent dans la cuve à dégommer B, renfermant le bain de silicate de soude. Cette cuve se compose de trois compartiments, qu'on dispose quelquefois en cascades. La cuve C est remplie d'eau bouillante et la cuve D d'eau froide. Après avoir été bien exprimé, le tissu est plié à l'aide du tourniquet M et puis il passe sur la roulette *r* et des élargisseurs *e* avant d'entrer dans la boîte E doublée en plomb et renfermant le bain de chlore. F est la boîte à vapeur; G,G sont des cuves remplies d'eau. La cuve J contient le bain de chrome; elle est doublée en plomb et chauffée avec un serpentin en cuivre (*d*). La cuve K contient de l'eau bouillante, et L de l'eau froide. Les roulettes des cuves, qui renferment les liquides chauffés, sont en métal (fer), les roulettes de la cuve à

(1) Le dessin de cet appareil a été exécuté par la maison Dehaître, de Paris, sur les données fournies par M. Triapkine.

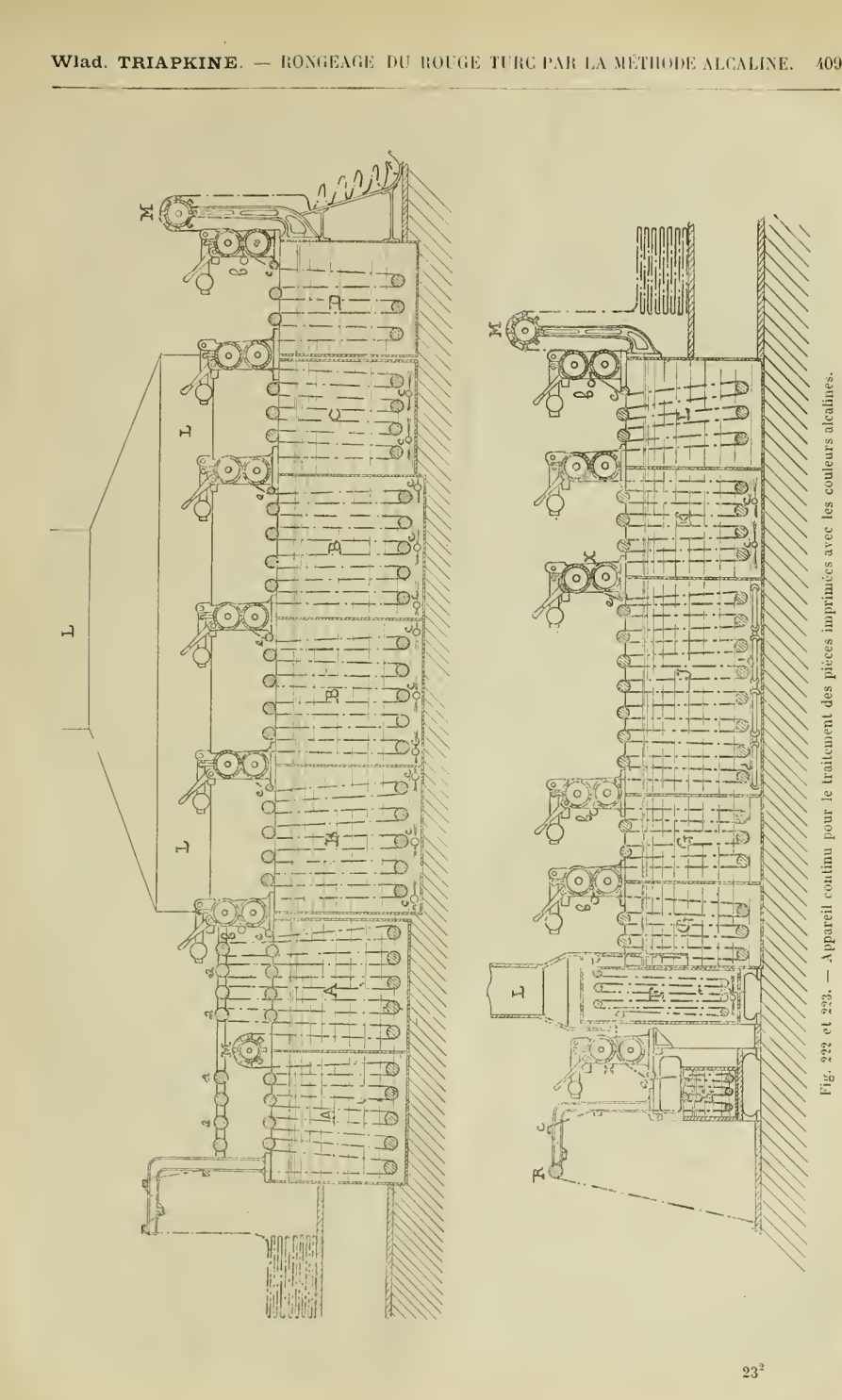


Fig. 222 et 223. — Appareil continu pour le traitement des pièces imprimées avec les couleurs alcalines.

chrome et de la boîte à chlore sont en cuivre, les autres peuvent être en bois. A l'extrémité des cuves sont placés les exprimeurs en métal munis de leviers. Le bain de chlore et la cuve à chromer ont des exprimeurs en caoutchouc : *b.b* sont des tuyaux injecteurs, qui projettent l'eau sur et à travers le tissu ; *c.c* des tubes perforés qui chauffent les cuves. B.c : *e.e.e* les élargisseurs ; *f* un tube perforé pour la vapeur.

Les cuves à l'eau D.L.G peuvent être avantageusement remplacées par les cuves munies de batteurs d'un système quelconque.

Comme ces appareils dégagent beaucoup de vapeurs, ils doivent être placés dans des locaux spéciaux bien ventilés ; il est avantageux de chauffer le haut de l'atelier pour éviter le brouillard en hiver. Dans le même but, les cuves chaudes, ainsi que la boîte de vapeur, sont quelquefois recouvertes de hottes en bois LL.

COMPARAISON ENTRE LE PROCÉDÉ ALCALIN ET LE PROCÉDÉ A LA CUVE DÉCOLORANTE

Maintenant que l'on connaît le procédé alcalin dans ses détails, il nous reste à examiner, au point de vue pratique, ses avantages comparés au procédé à la cuve décolorante.

Le procédé alcalin permet d'enluminer les rouges avec les couleurs plus résistantes aux influences des agents alcalins et au savonnage. En effet, le bleu de Prusse est remplacé par l'indigo, plus résistant et moins sensible à l'action des alcalis. De plus, le mode de fixation du jaune fournit, comme l'expérience l'a démontré, une couleur plus résistante au savon que le jaune du procédé à la cuve décolorante. En tenant compte que la méthode alcaline de rongeage permet d'appliquer le noir d'aniline, sans les difficultés que présente le vieux procédé, on voit que par le procédé alcalin on peut mieux combiner au rouge un ensemble de couleurs plus solides et plus résistantes au savon.

Dans bien des cas, les dessins rongés d'après le procédé à la cuve décolorante sont altérés par l'usage. L'affaiblissement des fibres provient de l'action énergique des rongeants acides lors du séchage et de l'acide hypochloreux pendant le passage dans le bain de chlorure de chaux. Le procédé alcalin écarte ces influences et donne la possibilité d'obtenir une marchandise plus solide, comme le confirment les essais dynamométriques qui indiquent dans le rongeage à la cuve décolorante, une perte de résistance du tissu.

Les couleurs rongées par la méthode alcaline ne se modifient pas et conservent parfaitement leur éclat et leur pureté, tandis que les couleurs obtenues d'après le procédé à la cuve décolorante ont la tendance quelquefois à se jaunir avec le temps et à perdre leur vivacité. Le jaune de ce procédé étant exposé à la lumière est capable parfois de devenir verdâtre.

Il est plus facile, dans le procédé alcalin, de régler ces traitements qui ont pour but de développer les couleurs, tandis que la cuve décolorante exige beaucoup de soin et une surveillance très grande pour que les résultats soient réguliers et uniformes.

La méthode alcaline est plus hygiénique que le vieux procédé où l'acide hypochloreux dégagé du bain de chlore exerce une action nuisible sur les ouvriers.

Le procédé alcalin permet de faire des nouvelles applications et combinaisons, comme les effets de rose sur rouge. En outre, en imprimant le rongeant *simultanément* (en rapport) avec les autres rongeants, on réalise des genres qui ne s'exécutaient que par l'impression à la main ou par la combinaison de cette impression avec l'impression aux rouleaux. On peut réaliser, par un seul passage sur la machine à imprimer, les articles qui, par le vieux procédé, doivent être imprimés deux fois (l'impression des réserves acides sur mordant et l'impression du rongeant par-dessus le rouge) ; de plus, les couleurs dans ce cas ne sont pas imprimées en rapport avec le rose. La production des articles avec rose par le procédé alcalin peut être beaucoup plus grande.

On peut aussi réaliser de nouveaux effets, en soubassant les couleurs alcalines avec le noir d'aniline qui reste réservé sur les parties superposées.

Les articles de ce genre peuvent être considérablement variés en soubassant avec le noir d'aniline les couleurs : blanc, jaune, vert, bleu dans leurs combinaisons et aussi imprimés côte à côte avec le noir d'aniline.

Le procédé alcalin donne la possibilité de réaliser très facilement les superpositions et d'obtenir les articles avec double bleu par la superposition du bleu et du blanc, avec double vert par la superposition du vert et du jaune sur des surfaces pas trop grandes, on peut obtenir un vert par la superposition du bleu et du jaune.

Le procédé alcalin permet d'imprimer avec les rongeants des surfaces plus grandes et de varier de cette façon les genres. On peut réaliser les fonds bleu sur rouge et associer à ceux-ci d'autres couleurs.

On a fait ainsi des imitations de lapis, en imprimant sur rouge fond bleu les couleurs blanc, jaune, rose, vert. On peut faire, toujours d'après la méthode alcaline, les bleus plus intenses, ce qu'il est impossible de réaliser avec le rongeant au bleu de Prusse.

Le procédé alcalin est plus économique que le procédé ancien.

Les rongeants avec indigo imprimés sur glucose sont les plus chers ; le prix du bleu pour impression directe n'est pas plus élevé que celui du bleu au bleu de Prusse et aux acides organiques de même intensité. L'ensemble des autres couleurs est moins coûteux que les couleurs du procédé à la cuve décolorante, préparées à base d'acides organiques. Quant aux traitements, en

tenant compte du prix des matériaux, ils sont moins chers, mais la consommation de vapeur est assez grande.

En additionnant tous les frais, le procédé alcalin paraît plus économique que le vieux procédé, mais cependant il faut remarquer que, si on réalise des genres multicolores sur rouges bleuâtres, qui exigent des couleurs et des bains plus forts, la différence entre les deux procédés n'est pas très grande.

Le procédé alcalin peut offrir, comparativement au procédé à la cuve décolorante, quelques difficultés et imperfections.

L'emploi de l'indigo pour le bleu en rend la fabrication plus délicate, et elle demande beaucoup plus de soin que dans l'autre procédé. Les traitements du bleu d'indigo avant le dégommage et surtout le vaporisage doivent être bien surveillés pour avoir des résultats réguliers et uniformes.

Quoique le procédé alcalin permette de réaliser de beaux genres à plusieurs couleurs (à 3-6 couleurs) avec le rose, associé aux autres rongeants les articles à deux couleurs sur rouge plus bleuâtre, rose blanc, rose jaune où le rose prédomine, ne sont pas si beaux que ceux réalisés par l'impression des réserves roses sur le mordant et des rongeants acides sur le rouge terminé. Ces articles, obtenus par la méthode alcaline, laissent à désirer, mais cette fabrication est susceptible d'amélioration. Nous ajouterons que si on réalise le rose en imprimant la réserve acide et puis imprimant par-dessus le rouge terminé les couleurs alcalines, le rose n'est pas beau.

Nous indiquerons encore un désavantage du procédé alcalin. C'est que le bain de silicate de soude, en exerçant une action dégraissante sur le rouge, enlève du tissu les matières utiles comme les corps gras qui donnent le plus d'épaisseur à l'étoffe; aussi les pièces rongées d'après la méthode alcaline demandent à être apprêtées plus fortement que celles du procédé à la cuve décolorante.

Une grande production d'articles du rouge turc rongé donne des bains de dégommage renfermant beaucoup de matière colorante et des substances organiques, ce qui peut présenter quelques difficultés dans la purification des eaux des fabriques, puisqu'elles se laissent précipiter et purifier assez difficilement et exigent une plus grande consommation de réactifs.

En dehors de la fabrication des articles que nous avons mentionnés (rose blanc, rose jaune, où le rose prédomine), qui sont réalisés dans la plupart des cas d'après le procédé vieux, le procédé alcalin remplace avec succès le procédé à la cuve décolorante dans la fabrication des divers articles, ainsi que le procédé d'enluminage du rouge pour le rongeage de mordant d'alumine avant la teinture dont l'exécution est bien difficile. Elle peut être appliquée pour le rongeage des teintures renfermant les polyoxyanthraquinones, comme l'alizarine bordeaux.

Ajoutons enfin que le procédé alcalin n'est pas encore appliqué à l'impression à la main.

COMPLÉMENT

Jaune rongeant. — On emploie quelquefois le peroxyde de plomb pour faire le rongeant jaune. Pour préparer la couleur, on mélange la poudre de peroxyde de plomb avec la glycérine et puis on ajoute la masse obtenue dans l'épaississant alcalin préalablement préparé et refroidi en remuant bien la couleur. Celle-ci est chauffée jusqu'à ce que sa coloration brune change et devienne grisâtre. Il suffit ordinairement de chauffer peu de temps à 90-95° C.

La couleur mousse et son volume s'augmente. On la refroidit en remuant bien, on ajoute de l'essence de térébenthine et du silicate de soude. Le chromatage de la couleur se fait parfois dans le bain de chrome légèrement acidulé par un acide, pour obtenir un jaune plus nourri. On trouve avantage à employer cette manière de préparer la couleur parce qu'elle ne demande pas la préparation préalable du précipité d'hydrate de plomb. On évite aussi la consommation d'alcali pour la saturation des acides renfermés dans les sels de plomb, et la perte des sels alcalins formés. La formule ci-dessous peut servir comme exemple d'un tel jaune.

Jaune rongeant au peroxyde de plomb.

2 lit. dextrine 1000 gr./1 lit.
1,5 lit. eau.
6,75 lit. soude caustique 50° B.

5,800 gr. peroxyde de plomb.
1 lit. glycérine.

2,25 lit. silicate de soude 38° B.
1/8 lit. essence de térébenthine.

Nous avons dit (1) que si on réalise le rongeage vert sur rouge bleuâtre par impression directe, il devient quelquefois nécessaire d'employer un jaune plus alcalin. Voici le jaune qui convient pour cette préparation.

Jaune pour le vert.

2 lit. dextrine 1000 gr. 1 lit.
1 lit. eau.
6 lit. soude caustique 50° B.
4,500 gr. soude caustique sèche.

9,400 gr. précipité d'hydrate de plomb.
1,25 lit. glycérine.
1 lit. sirop de glucose.

3 lit. silicate de soude à 38° B.
1/8 lit. essence de térébenthine.

Soubassements. — Quand il s'agit d'imprimer les soubassements noirs sur les couleurs alcalines, on imprime ces couleurs, on sèche et on imprime par-dessus un noir d'ani-

(1) Page 67.

line quelconque. Les pièces ne doivent pas attendre longtemps avant l'impression du noir, parce que, par suite de l'influence de l'humidité, il peut se produire l'extension des couleurs et il se forme, en ce cas, dans les dessins noirs des raies rouges qui entourent ces couleurs soubassées.

On n'emploie pas le noir d'aniline avec addition des sels d'ammoniaque, parce qu'il se formerait des aureoles rouges qui entourent les couleurs alcalines. Pour soubasser les couleurs alcalines avec le noir, on procède aussi autrement. On imprime le noir au prussiate. Il faut éviter d'arrêter les pièces dans la mansarde; puis on imprime les couleurs alcalines. On doit remarquer que l'intensité du bleu soubassé par cette voie s'affaiblit sur les parties superposées par le noir, par suite de l'action oxydante sur l'indigo du prussiate en milieu trop alcalin.

On imprime, quelquefois, le noir aussi sur les couleurs alcalines préalablement vaporisées un temps très court.

SUPPLEMENT

APPLICATION DES COULEURS ARTIFICIELLES ORGANIQUES DANS LE RONGEAGE DU ROUGE TURC A LA SOUDE CAUSTIQUE.

Les essais et les tentatives d'appliquer quelques couleurs artificielles organiques pour enluminer le rouge turc ont été principalement entrepris quand le procédé Schlieper et Baum a été publié et quand la méthode précédemment décrite dite alcaline n'était pas encore généralement appliquée dans les établissements, les détails n'en étant pas encore bien connus. Ces tentatives avaient pour but d'imiter le genre à la cuve décolorante et d'autre part d'appliquer des bleus moins délicats que le bleu d'indigo fixé d'après Schlieper. Plus tard on a tenté d'employer les couleurs organiques artificielles pour produire les nouveaux effets, par exemple gris, violet, rongeants sur rouge.

Emile Fourneaux a trouvé que le bleu d'alizarine, le noir d'alizarine, la gallocyanine, la galléine, la céruléine, le bleu alcalin et la nigrosine sont capables de résister à l'action de la soude caustique, et par conséquent peuvent être appliqués dans le rongeage à la soude caustique, bien que quelques-unes de ces matières colorantes soient plus ou moins affaiblies.

On doit ajouter à ces matières colorantes les couleurs substantives telles que la chrysamine, le jaune de Hesse, la benzoazurine, qui ont donné des résultats satisfaisants.

Pour faire les imitations des genres à la cuve décolorante, E. Fourneaux a propose la chrysamine pour jaune, le bleu d'alizarine avec bleu alcalin pour bleu moyen et le mélange de ces derniers avec la benzoazurine pour bleu foncé.

La fixation des matières colorantes teignant sur mordant est basée, dans le procédé Fourneaux, sur la formation de laques chromiques par l'intervention de mordant de chrome alcalin introduit dans le rongeant. Pour fixer les couleurs, il faut vaporiser 1 heure.

Cette dernière condition n'est pas, d'après nous, favorable pour le rongeage du rouge, car les couleurs se laissent nettoyer difficilement par suite de formation partielle à nouveau de la laque rouge turc.

Les couleurs obtenues d'après Fourneaux ne se distinguent pas par la pureté et l'éclat.

Le bleu d'alizarine et la céruléine peuvent être appliqués dans le rongeage du rouge, en employant un court vaporisage.

Ces matières colorantes, comme on le sait, sont capables, sous des influences réductrices, de se transformer en leuco, qui par réoxydation régénèrent la couleur. On a tenté d'appliquer cette réaction pour fixer le bleu d'alizarine et la céruléine comme on fixe l'indigo.

Huntzinger, par exemple, a proposé d'obtenir des verts-olive sur rouges aux trioxyanthraquinones, en appliquant le principe même du procédé Schlieper et Baum. On imprime la couleur alcaline sur le glucose, vaporise rapidement, réoxyde, passe en acide et développe la couleur. Les couleurs obtenues d'après cette manière ne sont ni solides, ni belles.

Félix Binder a indiqué un procédé d'impression du bleu d'alizarine et de la couleur alcaline sur rouge turc, qui permet d'appliquer un vaporisage de courte durée. On imprime les couleurs alcalines préalablement réduites à l'aide de la poudre de zinc. Il se forme dans la couleur du zincate de soude. La fixation repose sur la formation de la laque de zinc des matières colorantes nommées. On vaporise 5', lave et savonne au bouillon. Pour consolider la nuance, il faut vaporiser la couleur terminée.

Les couleurs ainsi faites ne sont pas assez vives, la céruléine donne des résultats moins satisfaisants que le bleu d'alizarine. Mais cependant c'est encore le procédé Binder qui, parmi les tentatives d'obtenir du bleu alcalin sans indigo, donne d'après nous les résultats les meilleurs.

Le procédé Binder peut être modifié en introduisant dans la composition des rongeants du silicate de soude. On obtient, par ce moyen, des couleurs plus pures. Le bain de savon qui sert pour dégommer la couleur peut être remplacé avec un bain de silicate de soude.

En réduisant le bleu d'alizarine et la céruléine alcalins à l'aide de stannite de soude et en imprimant cette couleur ajoutée à du silicate de soude et une faible quantité de mordant de chrome alcalin, on obtient les couleurs très vives, mais elles ne sont pas assez solides.

On a tenté aussi de fixer les couleurs substantives alcalines, telles que le bleu diamine, à l'aide d'un vaporisage de courte durée pour enluminer le rouge turc par une voie plus simple. On a introduit dans le rongeant de l'acétate de

soude, pour accélérer l'attraction par les fibres de la matière colorante. Voici l'exemple d'une telle couleur :

Bleu rongeant alcalin au bleu diamine.

2 lit. dextrine 1000 gr., 1 lit.
5 lit. soude caustique 50° B.

3,5 lit. silicate de soude 38° B.
1500 gr. bleu diamine.

1000 gr. acétate de soude.

On mélange le bleu avec l'épaississant alcalin et le silicate de soude.

La température de la couleur s'élève. On la remue bien jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement homogène. On refroidit alors. Puis on introduit l'acétate de soude dans la couleur légèrement chauffée, et on remue jusqu'à dissolution. On refroidit complètement.

On imprime sur rouge aux trioxyanthraquinones purs ou sur ceux qui ne contiennent pas une quantité trop considérable d'alizarine pure pour ne pas avoir besoin de nettoyer énergiquement les couleurs et ne pas nuire à ces dernières. On vaporise et on dégomme en bain de silicate de soude.

On obtient par ce moyen un bleu très pur, mais on ne peut arriver qu'à des nuances claires. L'inconvénient de cette manière d'opérer, c'est que les couleurs déchargent dans le bain et salissent le fond rouge; cependant les dessins fins et peu chargés en bleu peuvent être exécutés sans action nuisible. On a réalisé par ce moyen un genre à trois couleurs : blanc, bleu, noir. Toutefois les couleurs jaunes faites avec les colorants directs ne sont pas belles.

En appliquant un vaporisage de courte durée, on diminue l'action énergique de la soude caustique sur les matières colorantes. Cette condition est favorable pour produire des nouvelles couleurs rongeantes sur rouge turc, mais cependant il est bien difficile d'arriver à une fixation solide des couleurs.

Nous indiquerons encore l'essai pour obtenir un violet rongeant alcalin sur rouge, avec le violet de méthyle 4B-6B. La fixation repose sur la formation d'une laque de zinc. Le rongeant se prépare de la manière suivante : on mélange l'épaississant avec l'eau, puis on y ajoute la solution de la matière colorante. En remuant bien la masse, on incorpore, dans la couleur obtenue, l'oxyde de zinc, puis la solution de la soude caustique. On chauffe légèrement la couleur. Le violet de méthyle, étant neutralisé, perd sa coloration et la couleur prend un aspect blanchâtre ou violacé très faible. On la refroidit et on ajoute le silicate de soude.

On emploie, pour 1 p. de matière colorante, 1 p. d'oxyde de zinc et on en met dans la couleur environ 40-45 gr. par litre. On imprime sur un rouge ne renfermant pas plus que la moitié d'alizarine pure. On vaporise comme à l'ordinaire. On dégomme sans avoir lavé préalablement. Au sortir du bain de dégommage, la couleur est violacée faible. On donne un chlorage très faible ou mieux on passe, sans avoir chloré, en bain de chrome, additionné d'acide citrique dans les conditions ordinaires. On prend 5-6 gr. d'acide citrique (que l'on peut remplacer par du jus de citron) pour 100 de bichromate de K.

Pendant le chromatage, la coloration violette du violet de méthyle se rétablit. Si le violet est accompagné de jaune, on prend cette dernière couleur plus claire pour n'avoir pas recours au nettoyage. Par ce moyen ou d'autres analogues, quelques établissements sont arrivés à de très beaux articles avec le violet rongeant associé aux couleurs blanc, jaune, rose, vert, noir. La couleur violette ainsi obtenue est très brillante, mais elle n'est pas assez stable pour être appliquée côte à côte avec les couleurs solides, telles que l'indigo, jaune de chrome, noir aniline sur rouge. On doit faire remarquer que, dans cette fabrication, le bain de dégommage se salit par la couleur et, déchargeant, salit à son tour le fond rouge.

Le procédé d'enluminage du rouge par l'emploi des matières colorantes artificielles indiquées ci-dessus n'a été, à notre connaissance, employé que dans des limites très restreintes.

FIN

BIBLIOGRAPHIE

DU

PROCÉDÉ DE RONGEAGE DU ROUGE TURC A LA SOUDE CAUSTIQUE.

Bourchart, Nouvelle méthode de fixation d'indigo sur le tissu de coton (procédé Schlieper et Baum) (*Journal of Society of Chemical Industry*, 1883, p. 193. *Bull. Soc. Ind. de Mulhouse*, 1884, p. 49).

E. Fourneaux, Note sur des enlevages à la soude caustique sur rouge turc (*Bull. Soc. Ind. de Mulhouse*, juin 1888).

F. Binder, Note sur un procédé d'impression de l'aniline et du bleu d'alizarine sur rouge turc (*Bull. Soc. Ind. de Mulhouse*, 1895, p. 136).

— The caustic discharges upon turkey red (*The dyer and calico-printer*, 20 jan., 1894).

H. Schmid, Ueber die Neuen Prinzipien der Turkischroth-aetzerei (*Chem. Zeitung*, 1895, p. 116).

E. Fourneaux, *Chem. Zeitung*, 1895, n° 45.

Masslowsky, Alcalische Aetzfarben auf Turkischroth (*Farber Zeitung*, 1895-96, p. 33).

Léon Lefèvre, Couleur alcaline sur rouge turc (*Traité des Matières colorantes*, t. II, p. 1328).

Alb. Scheurer, Plombite de soude au glucose et plombite ordinaire (*Bull. Soc. de Mulhouse*, mai-juin 1897).

Oswald. L'indigo naturel dans l'impression du tissu de coton (*Revue générale des matières colorantes*, t. I, n° 6, 1897).

Diascorff. Alcalische Aetzfarben auf Turkischroth (*Farber Zeitung*, 1898, p. 190).

Laeber. Alcalische Aetzfarben auf Turkischroth (*Neuerungen im Zeugdruck*, 1898).

LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

Par M. O. PIEQUET.

DU JAUNE ET DU FAUVE SUR LAINE

Les matières colorantes jaunes sont extrêmement répandues dans la nature; les teinturiers, surtout à l'époque où les frais de transport étaient fort élevés, cherchaient autant que possible autour d'eux des matières premières économiques. C'est par centaines que l'on pourrait compter les plantes essayées et même employées conramment; nous ne citerons que quelques-unes de celles que l'on recommandait particulièrement pour quelques nuances spéciales de jaunes :

Jaune-soufre : Brindilles d'alaterne à feuilles larges (espèce de nerprun).

Jaune-jonquille : Brindilles d'alaterne à feuilles étroites.

Jaune-vacuelle : Gros bois d'acacia. Sauge des bois. Thym. Verge d'or.

Jaune-ravenelle mat : Écorce d'aune. Bruyère sèche.

Jaune-ravenelle mat : Feuilles d'artichaut.

Jaune brillant : Baies non mûres de bourdaine.

Jaune-capucine terne : Baies mûres de brionne.

Jaune-chamois : Capsules de faines.

Jaune-abricot : Chèvrefeuille des Alpes.

Jaune franc : Fumeterre.

Jaune foncé mat : Genêt des teinturiers.

Jaune agréable : Tiges sèches de l'œil-de-christ à fleurs gris de lin.

Beau jaune : *Viola rothomagensis* (Violette de Rouen).

Jaune doré : Écorce du peuplier d'Italie.

Jaune doré exquis : Brindilles fraiches de peuplier d'Italie; etc., etc.

La teinture en grand teint n'employait guère que cinq produits : la gaude, la sarrette, la génestrole, le bois jaune et le fenugrec.

La gaude occupait le premier rang parmi ces cinq jaunes : la sarrette et la génestrole servaient plutôt pour les nuances composées, et principalement pour les verts. Le bois jaune et le fenugrec, seuls ou mélangés avec les colorants précédents, servaient à nuancer les couleurs composées, le jaune qu'ils donnaient étant un peu différent des premiers.

La laine était mordancée en alun et tartre, en employant moitié moins de tartre que pour la teinture en garance. On faisait bouillir, dans le bain de teinture, la matière colorante enfermée dans un sac. Le bois jaune était préalablement réduit en copeaux au moyen d'un rabot de menuisier.

Le curcuma était quelquefois employé par les teinturiers en grand teint, comme nous l'avons dit à propos de l'écarlate; le jaune du curcuma est très altérable à la lumière, mais il est très vif et il était bien séduisant à cause de l'éclat qu'il donnait aux couleurs. Hellot prétend qu'une addition de sel marin augmente notablement la solidité du curcuma, et laisse entendre que ce tour de main n'était connu que d'un petit nombre de teinturiers.

Le *fauve*, appelé aussi *couleur de racine*, ou *couleur de noisette*, était, nous l'avons vu plus haut, la quatrième des couleurs primitives des teinturiers. Ce qui distinguait cette teinture des précédentes, c'est que généralement elle se faisait sans l'intervention de mordants. Les principaux ingrédients employés pour la teinture en fauve étaient le *brou de noix*, la *racine de noyer*, l'*écorce d'aulne*, le *sumac*, le *roudoul* ou *foric*, la *suie de bois*.

Le brou de noix, à peu près complètement abandonné de nos jours, était considéré autrefois comme le meilleur ingrédient pour la teinture en fauve. « Ses nuances sont belles, dit Hellot, sa couleur est solide, il adoucit les laines et les rend d'une meilleure qualité et plus faciles à travailler. » Le mode d'emploi était des plus simples :

« Pour employer le brou de noix, on charge une chaudière à moitié, et lorsqu'elle commence à tiédir, on y met du brou à proportion de la quantité d'étoffe que l'on veut teindre, et de la couleur plus ou moins foncée qu'on veut lui donner. On fait ensuite bouillir la chaudière, et lorsqu'elle a bouilli un bon quart d'heure, on y plonge les étoffes qu'on a eu soin de mouiller auparavant dans de l'eau tiède; on les tourne et on les remue bien, jusqu'à ce qu'elles aient acquis la couleur que l'on désire. Si ce sont des laines filées dont il faille assortir les nuances dans la dernière exactitude, on met d'abord peu de brou, et on commence par les plus claires; on remet ensuite du brou à proportion que la nuance du bain se tire, et on passe les brunes. A l'égard des étoffes, on commence ordinairement par les plus foncées, et lorsque la couleur du bain diminue, on passe les plus claires; on les évente à l'ordinaire pour les refroidir, et les fait sécher et apprêter. »

La racine de noyer, l'écorce d'aulne, le sumac,

s'employaient à peu près de la même façon que le brou de noix, soit pour obtenir des nuances directes, soit pour donner un pied que l'on brunissait au sulfate de fer. Le santal était souvent associé à ces astringents.

La suie n'était permise qu'aux teinturiers du petit teint, à cause, toujours d'après Hellot, « qu'elle a moins de solidité que les autres, qu'elle durcit la laine et qu'elle donne aux étoffes une odeur désagréable ». On préparait une décoction de suie que l'on décantait, et la teinture se faisait dans le bain clair.

Les jaunes et autres couleurs du même genre sur laine ne se font plus guère avec les matières colorantes naturelles : depuis l'acide picrique, la première des couleurs artificielles, la fabrication des jaunes de toutes nuances a fait du chemin ; le teinturier y trouve un avantage considérable comme simplicité d'emploi, vivacité et économie. Quant à la solidité, bien que beaucoup de jaunes soient fugaces, il en est d'extrêmement résistants à l'air, à la lumière et au foulon.

DU NOIR SUR LAINE

Le noir était la cinquième couleur primitive des teinturiers. Les règlements défendaient de teindre directement de blanc en noir. Les étoffes destinées à être teintes en noir devaient avoir un pied de bleu, ou pour le moins, un pied de racine. Le bleu était naturellement préféré aux autres couleurs de fond. Comme l'emploi du campêche était interdit au teinturier du grand teint, les tissus à teindre en noir étaient commencés par le teinturier du grand et bon teint, et achevés par celui du petit teint.

Nous emprunterons à Hellot la description des procédés suivis à son époque. Ces procédés peuvent avoir encore maintenant un certain intérêt pour les teinturiers en grand teint.

« Il faut d'abord donner aux laines ou étoffes de laine que l'on veut teindre en noir, une couleur bleue, la plus foncée qu'il est possible, ce qui se nomme le *pied* ou le *fond*. On donne donc à l'étoffe le pied de *bleu-pers*, qui doit se faire par le teinturier du grand et bon teint, et de la manière que j'ai enseignée dans le chapitre du bleu. On lave l'étoffe à la rivière, aussitôt qu'elle est sortie de la cuve de pastel, et on la fait bien dégorger au foulon. Il est important de la laver aussitôt qu'elle est sortie de la cuve, parce que la chaux qui est dans le bain s'attache à l'étoffe et la dégrade sans cette précaution : il est nécessaire aussi de la dégorger au foulon ; sans quoi elle noircirait le linge et les mains, comme cela arrive toujours, quand elle n'a pas été suffisamment dégorgée.

« Après cette préparation, l'étoffe est portée au teinturier du petit teint, pour l'achever et la noircir, ce qui se fait comme suit :

« Pour cent livres pesant de drap ou autre étoffe, qui, selon les règlements, a dû recevoir le pied de bleu-pers, on met dans une moyenne chaudière dix livres de bois d'Inde coupé en éclats, et dix livres de galle d'Alep pulvérisée, le tout enfermé dans un sac : on fait bouillir ce mélange dans une suffisante quantité d'eau pendant douze heures. On transporte dans une autre chaudière le tiers de ce bain avec deux livres de vert-de-gris, et on y passe l'étoffe, la remuant sans discontinuer pendant deux heures. Il faut observer alors de ne faire bouillir ce bain qu'à très petits bouillons ; ou encore mieux, de ne le tenir que très chaud, sans bouillir. On lèvera ensuite l'étoffe ; on jettera dans la chaudière le second tiers du bain avec le premier qui y est déjà, et on y ajoutera huit livres de couperose verte ; on diminuera le feu dessous la chaudière et on laissera fondre la couperose, et rafraîchir le bain environ une demi-heure ; après quoi on y mettra l'étoffe, qu'on y mènera bien pendant une heure ; on la lèvera ensuite, et on l'éventera. On prendra enfin le reste du bain, qu'on mêlera avec les deux premiers tiers, ayant soin aussi d'y bien exprimer le sac. On y ajoutera quinze ou vingt livres de sumac ; on fera jeter un bouillon à ce bain, puis on le rafraîchira avec un peu d'eau froide, après y avoir jeté encore deux livres de couperose, et on y passera l'étoffe pendant une heure : on la lèvera ensuite, on l'éventera et on la remettra de nouveau dans la chaudière, la remuant toujours encore pendant une heure. Après cela, on la portera à la rivière, on la lavera bien, et on la fera dégorger au foulon. Lorsqu'elle sera parfaitement dégorgée et que l'eau en sortira blanche, on préparera un bain frais avec de la gaude à volonté : on l'y fera bouillir un bouillon ; et après avoir rafraîchi le bain on y passera l'étoffe. Ce dernier bain l'adoucit et assure davantage le noir. De cette manière, l'étoffe sera d'un très beau noir et aussi bon qu'il est possible de le faire, sans que l'étoffe soit trop desséchée. Mais, le plus souvent, on n'y fait pas à beaucoup près autant de façons, et on se contente, lorsque le drap est bleu, de le passer sur un bain de noix de galle, où on le fait bouillir pendant deux heures. On le lève ensuite, on jette dans le bain la couperose et le bois d'Inde, et on y passe le drap pendant deux heures sans le faire bouillir ; après quoi on le lave et on le dégorge au foulon.

« J'ai fait faire encore du noir de la manière suivante : pour quinze aunes (18 mètres) de drap teint en *bleu-pers*, j'ai fait mettre dans la chaudière une livre et demie de bois jaune, cinq livres de bois d'Inde et dix livres de sumac. J'y ai fait bouillir le drap pendant trois heures ; après quoi on l'a levé, et j'ai fait jeter dans la chaudière dix livres de couperose. Lorsqu'elle a été fondue, et le bain refroidi, j'y ai passé le drap pendant deux heures. On l'a levé et éventé, et remis ensuite pendant une heure : après quoi on l'a lavé et dégorgé : il était assez beau, mais moins velouté que le précédent.

« Il était ordonné par l'ancien règlement de garancer les étoffes, après qu'elles étaient gues-

dées — teintes en bleu — et avant que de les mettre en noir. J'ai voulu voir quel était l'avantage qui en résultait. Pour cela, j'ai pris un morceau de drap teint en bleu-pers ; je l'ai coupé en deux, j'en ai fait bouillir la moitié en alun et tartre, et je l'ai garancé ensuite ; après quoi je l'ai noirci dans le même bain, avec l'autre moitié qui n'avait point été garancée, et conformément à la première des deux méthodes que je viens de décrire. Ces deux morceaux de drap sont devenus tous deux d'un très beau noir : il m'a paru cependant que celui qui avait été garancé avait un œil rougeâtre : le noir de l'autre était certainement plus velouté et plus beau. Il est vrai qu'il est moins à craindre que celui qui a été garancé noircisse les mains et le linge, parce que l'alun et le tartre du bouillon ont emporté tout ce que le bleu pouvait abandonner. Mais je ne trouve pas cet avantage assez considérable pour dédommager des inconvénients du garançage, qui sont que l'alun et le tartre dégradent toujours un peu l'étoffe ; que la garance lui donne un fond de rougeur désagréable à la vue, et, de plus, que cette opération renchérit inutilement le prix de la teinture.

« Il y a des teinturiers qui, pour éviter une partie de ces inconvénients, garancent les draps sans les avoir fait bouillir précédemment en alun et tartre. Mais j'ai déjà fait voir que la garance, employée de cette manière, n'a aucune solidité ; ainsi je ne vois pas que l'on puisse tirer aucun avantage d'une si mauvaise pratique.

On teint quelquefois aussi en noir, sans avoir donné le pied de guesde ou de bleu, et il a été permis de teindre de la sorte des étamines, des voiles, et quelques autres étoffes de même genre, qui sont d'une valeur trop peu considérable pour pouvoir supporter le prix de la teinture en bleu foncé, avant que d'être mises en noir. Mais on a ordonné en même temps de raciner ces étoffes, c'est-à-dire de leur donner un pied de brou de noix, ou de racine de noyer, afin de n'être pas obligé, pour les noircir, d'employer une trop grande quantité de couperose. Ce travail pourrait regarder entièrement le petit teint. Cependant, comme dans les endroits où il a été permis, on a accordé aux teinturiers du grand teint la permission de le faire, concurremment avec les teinturiers du petit teint, il m'a paru que c'était ici le lieu d'en parler, puisque j'en suis aux couleurs qui participent du grand et du petit teint.

« Il n'y a aucune difficulté dans ce travail. On racine l'étoffe, comme on l'a vu dans le chapitre du fauve, et on la noircit ensuite de la manière que je viens de dire, ou de quelque autre à peu près semblable. Car il en est du noir comme de l'écarlate : il y a peu de teinturiers qui ne croient avoir quelque secret pour faire un plus beau noir que les autres ; ce qui ne consiste cependant qu'à augmenter ou diminuer la dose des mêmes ingrédients, ou à en substituer d'autres qui font le même effet. J'en ai essayé de plusieurs façons, et il m'a paru que ce qu'on entend à la rigueur par *réussir parfaitement* dépendait plutôt de la manière de travailler, de mener et d'éventer l'étoffe à propos, que de la dose exacte des ingrédients. C'est pourquoi j'ai décrit avec une sorte de scrupule, qui paraîtra superflu à plusieurs lecteurs, tous les détails de la méthode qui m'a paru la meilleure.

« Il est bon d'expliquer ici la raison pour laquelle on demande que les étoffes aient un pied de bleu, ou pour le moins un pied de racine avant que d'être mises en noir, et pourquoi il est expressément défendu d'en teindre aucune de blanc en noir. C'est que si l'on voulait teindre de blanc en noir, et faire un noir bien foncé, il faudrait d'abord employer une plus grande quantité de noix de galle ; ce qui ne serait pas à la vérité un inconvénient, parce que la galle n'endommage pas la laine, attendu qu'elle ne contient rien de corrodant ; mais pour *surmonter cette galle*, en termes d'ouvrier, c'est-à-dire pour la noircir, ou, encore mieux, pour faire de l'encre sur l'étoffe (car ceci n'est autre chose), il faudrait une grande quantité de couperose, qui non seulement *rudit* l'étoffe, mais qui la rend cassante par l'acidité que ce sel imprime ou laisse sur les fibres de laine : au lieu qu'il faut beaucoup moins de l'un et de l'autre, lorsque l'étoffe a déjà un pied, c'est-à-dire une forte couche de quelque couleur foncée, qui la rend moins éloignée du noir que si elle était toute blanche.

« On la fait bleue par préférence à toute autre couleur, premièrement parce qu'un bleu foncé est celle de toutes qui approche le plus du noir (le noir n'étant vraisemblablement qu'un bleu très foncé) et secondement parce que, n'ayant pas besoin que la laine soit bouillie et préparée auparavant, cela ne l'endommage en aucune façon. La même raison de conserver la laine a fait substituer la couleur de racine au bleu, pour les étoffes dont le prix serait trop augmenté par la teinture en bleu ; et alors il faut donner ce pied de racine le plus foncé qu'il est possible, parce que plus il sera brun, moins il faudra de couperose pour achever de le noircir.

« Il arrive souvent aussi que l'on met en noir des étoffes de toutes sortes de couleurs, qui ont été mal teintes ou tachées : le mieux est alors de les passer en bleu avant que de les noircir, à moins que leur couleur ne fût déjà très foncée, auquel cas elles ne laisseront pas que de prendre un très beau noir. Mais c'est là la dernière ressource ; et communément on ne met ces étoffes en noir que lorsqu'il n'est possible de les mettre en une autre couleur, parce que, comme elles ont été déjà bouillies en alun et tartre pour la première couleur, la couperose qu'on est obligé de mettre pour les noircir les dégrade considérablement, et diminue beaucoup leur qualité.

« Les nuances du noir sont les gris, depuis le

plus brun jusqu'au plus clair. Ils sont d'un très grand usage dans la teinture, tant dans la couleur simple, qu'appliqués sur d'autres couleurs. C'est alors ce que l'on appelle *bruniture*.

« Les gris simples, considérés comme les nuances qui dérivent du noir ou qui y conduisent, se font de deux manières :

« La première et la plus ordinaire est de faire bouillir pendant deux heures de la noix de galle concassée avec une quantité d'eau convenable. On fait dissoudre à part de la couperose verte dans l'eau ; et, ayant préparé dans une chaudière un bain pour la quantité de laine ou d'étoffe que l'on veut teindre, on y met, lorsque l'eau est trop chaude pour y pouvoir souffrir la main, un peu de cette décoction de noix de galle, avec de la dissolution de couperose. On y passe alors les laines ou étoffes que l'on veut teindre en gris le plus clair. Lorsqu'elles sont au point que l'on désire, on ajoute sur le même bain de nouvelle décoction de noix de galle, et de la dissolution de couperose verte, et on y passe les laines de la nuance au-dessus. On continue de la sorte jusqu'aux plus brunes, en ajoutant toujours de ces liqueurs jusqu'au gris de more, et même jusqu'au noir ; mais il est beaucoup mieux, pour les gris de more et les autres nuances extrêmement foncées, d'y avoir donné précédemment un pied de bleu plus ou moins fort, suivant que cela se peut, et cela pour les raisons que j'en ai données ci-dessus.

« La seconde manière de faire les gris me paraît préférable à celle-là, parce que le suc de la galle est mieux incorporé dans la laine, et qu'on est sûr de n'y employer que la quantité de couperose absolument nécessaire. Il résulte même des expériences que j'en ai faites, que les gris sont plus beaux, et que la laine en a plus de brillant ; ils m'ont paru aussi avoir une égale solidité ; car les uns et les autres résistent également à l'action de l'air et du soleil. Ce qui me détermine à préférer la seconde méthode, c'est qu'elle est aussi facile que la première, et qu'elle altère beaucoup moins la qualité de la laine.

« On fait bouillir pendant deux heures dans une chaudière la quantité de noix de galle qu'on juge à propos, après l'avoir concassée et enfermée dans un sac de toile claire. On met ensuite la laine ou l'étoffe dans ce bain, et on l'y fait bouillir pendant une heure, la remuant et la palliant : après quoi on la lève. Alors on ajoute à ce même bain un peu de couperose dissoute dans une portion du bain, et on y passe les laines qui doivent être les plus claires. Lorsqu'elles sont teintes, on remet dans la chaudière encore un peu de dissolution de couperose, et on continue de la sorte comme dans la première opération, jusqu'aux nuances les plus brunes. On peut aussi, dans l'un ou l'autre procédé, lorsqu'on n'est pas gêné par les échantillons à saisir des nuances précises, commencer par les gris les plus bruns, et finir par les clairs, à mesure que le bain commence à se dégarnir d'ingrédients, et en y tenant chaque mise d'étoffes ou de laines plus ou moins de temps, jusqu'à ce qu'elles soient à la nuance que l'on désire. »

Les noirs grand teint et les gris qui en dérivent se font encore aujourd'hui sur pied de bleu de cuve, mais seulement pour les articles riches dont le prix permet l'emploi de cette teinture. Le procédé indiqué par Hellot peut, nous avons à peine besoin de le dire, être employé par tout teinturier, chacun ayant le droit de se servir des formules et des produits qui lui conviennent.

Le *noir au tartre*, considéré comme noir grand teint et en effet très solide, s'obtient avec :

8 % bois jaune,
10 % sulfate de fer,
8 % tartre rouge.

On fait bouillir la laine pendant deux heures dans le bain ainsi garni, on évente, on laisse reposer une nuit, on lave et on teint avec 40 % de campêche et 1 % de sulfate de cuivre.

On remplace souvent le campêche par un quart ou un cinquième de son poids d'extrait.

Le noir au chromate, facile à obtenir et doué d'un bel éclat et d'une solidité très satisfaisante, se prépare avec :

3 % bichromate de potasse,
3 % sulfate de cuivre,
3 % acide oxalique.

Le mordançage se fait à l'ébullition, et dure une heure et demie. On laisse reposer une nuit en cave, en prenant soin de soustraire la laine à l'action de la lumière. On lave à fond, et on teint en campêche pur ou additionné de bois jaune, d'alizarine, etc. On entre à tiède, et on monte au bouillon, que l'on maintient pendant une heure. Il est bon d'éventer la laine au milieu de la teinture, et de la plonger à nouveau dans le bain jusqu'à épuisement. On lave ensuite, et on adoucit au besoin par un léger bain de savon tiède. On donne quelquefois un passage supplémentaire au bouillon avec 1 à 2 % de bichromate de potasse. La solidité est ainsi augmentée, mais l'éclat est un peu atténué.

Le bichromate de soude donne de moins beaux noirs que le bichromate de potasse.

Le noir en un seul bain, meilleur marché, mais moins brillant et moins solide, surtout au frottement, se fait avec :

12 % extrait de campêche,
1 à 2 % extrait de Cuba,
3 % sulfate de fer,
2 % sulfate de cuivre,
2 % sel d'oseille ou 1 1/2 % acide oxalique.

On peut teindre la laine par des mélanges

de couleurs d'aniline; on emploie de préférence les couleurs se fixant à l'acide : fuchsines et verts sulfoconjugués, orangés, roccelline, etc.; ces teintures se font en un seul bain, mais sont peu solides et à peine plus économiques que les noirs au campêche; le noir naphtol donne des résultats meilleurs sous tous rapports; il se teint avec addition d'acide oxalique ou de bisulfate de soude, et peut se nuancer avec toutes les couleurs se fixant dans les mêmes conditions. L'emploi du noir naphtol est considérable; ce produit tend à se substituer au campêche pour un grand nombre d'articles, comme nous l'avons déjà signalé dans la *Teinture des plumes*. Les *noirs diamine* spéciaux prennent aussi une large place dans la teinture de la laine, soit seule, soit surtout dans les articles mélangés laine et coton. Le noir d'aniline, si employé dans la teinture du coton, ne sert pas dans la teinture de la laine, bien que le libellé de beaucoup de brevets puisse faire supposer le contraire.

TEINTURE DE LA LAINE EN NUANCES COMPOSÉES

Ce chapitre sera le plus court du présent travail.

En effet, la teinture en nuances composées se rattache absolument à la teinture en couleurs primitives. Il suffit de mélanger entre elles les matières colorantes se fixant de la même manière pour obtenir toutes les combinaisons désirées. Le procédé suivi aux Gobelins et dans toutes les teintureries de grand teint consiste à donner à la laine, si la couleur le comporte, un pied proportionné de bleu de cuve. Pour les nuances claires, on teint souvent en indigo la laine peignée avant la dernière opération de la filature, afin d'obtenir des nuances plus unies. On mordance avec alun et tartre, on laisse reposer une nuit, et on teint avec bois jaune, orseille et carmin d'indigo.

L'orseille et le carmin d'indigo sont peu solides, surtout à la lumière; nous avons remplacé ces produits par l'alizarine rouge et l'alizarine bleue (1). On peut mordancer en bichromate ou en alun de chrome, et alors le pied de bleu indigo est inutile. Depuis la baisse sensible du prix des alizarines de toutes nuances, ce procédé de teinture grand teint est meilleur marché que les teintures petit teint produites au moyen des couleurs naturelles.

Dans la teinture au moyen des couleurs artificielles, de jour en jour plus nombreuses, on recherche de préférence celles qui se fixent sans mordançage, comme par exemple les couleurs à l'acide. Il est à remarquer toutefois que les couleurs qui exigent un mordançage préalable, et, en particulier, celles qui sont dérivées de l'anthracène (alizarines diverses), les galléines, céruléines, gallocyanines, sont généralement beaucoup plus solides au foulon et à l'air que celles qui se fixent en un seul bain. Le teinturier est guidé, dans chaque cas particulier, par l'étude du prix de revient et par l'usage auquel est destiné le fil ou le tissu qu'il met en œuvre.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Noir noir direct E et E extra (*Bayer*).

Ces deux colorants, identiques au point de vue chimique, font partie de la classe des colorants azoïques directs; ils donnent tous deux des noirs bon marché, la condition *sine qua non* des noirs substantifs de nos jours. La marque E extra est deux fois plus forte que E, cette dernière étant à peu près de même intensité que le noir noir G.

La nouvelle marque E ressemble beaucoup à l'ancienne marque G; les nuances noires obtenues sont, toutefois, plus vives et plus verdâtres; de plus, les bains de teinture sont épuisés davantage.

On teint en présence du sel marin.

La solidité aux alcalis est bonne, la solidité aux acides est satisfaisante, de même que la résistance au foulon et au lavage. La solidité à la lumière du noir noir E est la même que pour la marque G, c'est-à-dire qu'elle répond aux exigences courantes.

Au sel d'étain, on n'arrive qu'à des enlevages jaunâtres, tandis que la poudre de zinc donne des enlevages blancs.

Les deux colorants cités se prêtent aussi à la teinture de la mi-laine en bain neutre.

Réactions. — Le noir noir E forme une poudre brun noir difficilement soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude en noir brun. L'addition d'un excès d'acide chlorhydrique à cette solution provoque un précipité noir bleu rougeâtre; l'addition de soude caustique fait virer la solution aqueuse au noir bleu terne. Soluble dans l'acide sulfurique concentré en bleu, le colorant y est précipité par l'eau.

La solution dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorure d'étain donne un précipité bleu noir, qui se redissout peu à peu en devenant incolore.

Le noir noir E est très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Diazo bleu 3R (*Bayer*).

Le diazo bleu 3R appartient à la classe des colorants substantifs dont les colorations directes (prune dans le cas présent) ont peu de

(1) Voir *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, mai 1885.

valeur, mais dont les bonnes qualités sont mises à jour par le diazotage et le développement ultérieurs sur la fibre même. Avec le β-naphtolate de soude, le colorant en question donne un bleu rougeâtre très clair, et la maison Bayer le recommande surtout pour *nuancer le diazo bleu d'indigo B*, dans le but d'obtenir des nuances indigo foncé solides et à bon marché. Par un mélange convenable de ces deux colorants, on peut produire toute nuance indigo donnée.

On teint en présence du sel marin.

La solidité aux alcalis des nuances obtenues après le développement est suffisante, la solidité aux acides est bonne, la solidité au lavage est très bonne. La résistance à la lumière n'est pas aussi bonne que celle du diazo bleu d'indigo B; néanmoins, elle est tout à fait suffisante lorsque les deux colorants sont employés simultanément.

A l'aide du sel d'étain et de la poudre de zinc, on obtient des enlevages blancs.

Réactions. — Le diazo bleu 3R forme une poudre brun foncé soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude en bleu rougeâtre; la solution aqueuse donne, avec l'acide chlorhydrique en excès, un précipité bleu; avec la soude caustique en excès, une coloration rouge jaunâtre sans précipité. Soluble dans l'acide sulfurique concentré, en lui communiquant une coloration bleue; par addition d'eau, il en résulte un précipité de même couleur.

Le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique donnent avec la solution du colorant dans l'eau un précipité bleu rougeâtre d'abord, qui vire au violet ensuite, en donnant finalement une solution incolore.

Le diazo bleu 3R est très peu soluble dans l'alcool, tout à fait insoluble dans l'éther.

Bleu de Tolède V (*Leonhardt*).

Ce colorant rentre dans la classe des colorants disazoïques substantifs et par suite il est appliqué surtout à la teinture du coton.

On teint en présence de sulfate et de carbonate de soude ou de savon; les nuances bleu pur ainsi obtenues sont assez solides aux alcalis, solides aux acides. La résistance à la lumière et au lavage est moyenne; par un traitement ultérieur à l'alun de chrome ou au sulfate de chrome, on peut augmenter considérablement la solidité à la lumière et au lavage (éch. n° 83).

Le bleu de Tolède V se prête moins bien à la teinture de la laine, parce qu'il donne des teintures peu unies; la nuance sur laine est plus rougeâtre que sur coton.

On teint avec addition de SO^4Na^2 et de SO^4H^2 ou du bisulfate de soude, on traite ensuite au bichromate; ces teintures sont solides au foulon, aux alcalis, aux acides et à la lumière.

Les teintures sur laine sont plus unies si l'on teint en présence de SO^4H^2 et d'ac. acétique; l'on peut aussi teindre la laine traitée préalablement au bichromate et au tartrate.

La soie est teinte en bain de savon coupé avec SO^4H^2; la solidité à l'eau des teintures obtenues est augmentée par un traitement à l'alun de chrome.

On teint la mi-laine et la mi-soie en présence du sulfate de soude; néanmoins le colorant en question se prête moins à la teinture de la mi-laine, parce que la laine se colore plus fortement, la nuance étant d'ailleurs plus rougeâtre.

Quant à la mi-soie, elle donne des résultats plus satisfaisants; en bain alcalin, la soie reste presque intacte.

Réactions. — Le bleu de Tolède V est une poudre gris bleu facilement soluble dans l'eau froide en bleu. HCl donne un précipité bleu avec la solution du colorant dans l'eau, la soude caustique est sans action. SO^4H^2 dissout le colorant en noir verdâtre, virant par l'eau au rouge bleu, puis au rouge, et donnant finalement un précipité gris sale.

Le chlorure d'étain additionné de HCl donne, avec la solution aqueuse du colorant, un précipité noir bleu qui passe au rouge bleu en se dissolvant peu à peu pour donner une solution incolore.

Le bleu de Tolède est peu soluble dans l'alcool qu'il colore en bleu rougeâtre.

Jaune anthracène C, Jaune anthracène R, Jaune anthracène GG (*Cassella et Man. Lyon.*).

Ces colorants, dont la marque C se trouve dans le commerce depuis 1892, la marque GG depuis 1894 et la marque R depuis 1897, rentrent dans la classe des monoazoïques dérivant de bases soufrées.

Ils sont destinés en premier lieu à la teinture de la laine, les qualités excellentes de ces produits se manifestant surtout sur la laine chromée. C'est le jaune anthracène C qui est le plus important des trois; sa solidité en général est bien supérieure au bois jaune, surtout la solidité à la lumière; pourtant il unit moins bien que le colorant naturel, le colorant égalisant par excellence.

Jaune anthracène C. — On ajoute du sulfate de soude et de l'acide acétique, ou bien du bisulfate au bain de teinture, et l'on traite ensuite au fluorure de chrome ou au bichromate. Les teintures jaunes verdâtres que l'on obtient ainsi ressemblent beaucoup à celles du bois jaune; elles sont très solides à la lumière et au foulon, solides aux acides et aux alcalis. Les teintures obtenues en bain acide (sans chrome), bien que solides à la lumière, résistent moins bien au foulon (échantillon n° 85).

On peut teindre aussi la laine chromée, ou bien on ajoute du bichromate et de l'acide sulfurique directement au bain de teinture. Le traitement ultérieur au fluorure de chrome est préférable, parce que c'est d'après cette méthode que l'on arrive à la solidité maximum au foulon.

Le mode de teinture sur soie est le même que sur laine.

Pour fixer le colorant sur coton, il faut que cette fibre soit mordancée préalablement au chrome; on arrive ainsi à des teintures solides au lavage et à la lumière; pourtant la nuance sur coton est moins belle que sur laine.

L'impression sur laine et sur coton (addition d'acétate de chrome pour coton) ne présente pas de difficultés d'après les recettes courantes; le jaune anthracène C se prête également aux réserves et enlevages d'après les méthodes employées pour les colorants d'alizarine.

Réactions. — Poudre jaune brun, difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude en jaune verdâtre; par refroidissement de la solution aqueuse, le colorant est précipité sous forme de flocons gélatineux. La solution dans l'eau additionnée de HCl donne un précipité jaune brun, NaOH donne un précipité jaune orange. SO^4H^2 dissout le jaune anthacène C en se colorant en violet sale; l'eau y donne un précipité brun jaune.

HCl et $SnCl^2$ donnent un précipité brun jaune, jaune ensuite et finalement incolore en se dissolvant dans l'acide.

Peu soluble dans l'alcool, coloration jaune.

Jaune anthracène GG. — Le mode de teinture est le même que pour la marque C, les nuances obtenues sont plus jaune verdâtre et plus pures (échantillon n° 84).

La laine teinte en bain acide et traitée ensuite au fluorure de chrome (pas au bichromate) donne des teintures très solides à la lumière, dont la solidité au foulon est pourtant inférieure à celles de la marque C. Le jaune anthracène GG peut être employé aussi dans la teinture de la soie et du coton, ainsi que dans l'impression.

Réactions. — Poudre jaune clair assez difficilement soluble dans l'eau froide (bien que sa solubilité soit supérieure à celle des autres marques), facilement soluble dans l'eau chaude qu'elle colore en jaune verdâtre; si cette solution n'est pas trop concentrée, le jaune GG ne se dépose pas par refroidissement. Cette solution dans l'eau additionnée de HCl donne un précipité brun orangé; NaOH ne donne un précipité jaune orangé que par un grand excès. Soluble dans SO^4H^2 en jaune, l'eau y provoque un précipité brun orangé.

HCl et $SnCl^2$ produisent dans la solution du colorant dans l'eau un précipité brun orangé, qui se dissout peu à peu en donnant une solution incolore.

Peu soluble dans l'alcool, coloration jaune.

Jaune anthracène R. — La teinture s'effectue comme pour les marques précédentes; les teintures obtenues en bain acide et traitées au chrome sont jaune orangé, très solides à la lumière, solides au foulon (échantillon n° 86).

De même les teintures obtenues sur soie mordancée au chlorure de chrome sont solides au foulon et à l'eau.

Réactions. — Poudre jaune brun, difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude qu'elle colore en jaune brun; le colorant se dépose par refroidissement de sa solution dans l'eau. HCl donne avec cette solution un précipité brun, NaOH un précipité jaune orangé. La solution du colorant dans SO^4H^2 est violet brun; l'eau y provoque un précipité; $SnCl^2$ et HCl additionnés à la solution aqueuse donnent un précipité brun qui se décolore rapidement en se dissolvant dans l'acide.

Peu soluble dans l'alcool, coloration jaune orangée.

Nouveau bleu carmin B et nouveau bleu carmin 4B
(Nouveau bleu patenté B et 4B.) (*Bayer*).

Ces colorants appartiennent tous deux à la classe des couleurs triphénylméthane et présentent beaucoup d'analogies avec le bleu patenté de Hœchst.

Ces deux colorants égalisent bien. On teint la laine au bouillon (1 heure) avec addition de 10 % de sulfate de soude et de 2 % SO^4H^2.

La nuance de la marque B tient le milieu entre le vert et le bleu; elle ressemble à celle du vert solide extra bleuâtre (By), tout en étant plus pure. La marque 4B donne un bleu franc (échantillons n°s 80 et 81).

La solidité aux alcalis est bonne. La solidité à la lumière, au lavage, aux acides et au foulon, est moyenne; on l'augmente en teignant sur mordant de chrome; la solidité au soufrage est bonne.

Le bain de teinture n'est pas épuisé complètement.

Le pouvoir égalisateur exceptionnel de ces deux colorants les destine en premier lieu à la teinture des étoffes pour dames et pour filés de laine délicats; on s'en sert aussi dans la teinture des étoffes pour hommes, pour draps de billard, etc.

La maison Bayer les recommande aussi pour l'impression sur laine, sur soie, pour la teinture de la soie, du cuir, des plumes, du papier, et pour la fabrication des encres.

Dans la teinture de la mi-soie à base de laine, cette dernière acquiert une nuance plus foncée que la soie.

Quant à l'impression sur laine, il faut ajouter à la couleur de l'acide acétique ou de l'alun de chrome; dans le dernier cas, les dessins résistent bien mieux au lavage.

Les deux marques donnent des enlevages blancs avec la poudre de zinc en résistant plus ou moins au sel d'étain.

Réactions.

	Nouveau bleu carmin B. Poudre gris bleu.	Nouveau bleu carmin 4B. Poudre bleu rougeâtre.
Solubilité dans l'eau.	Soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, coloration bleu vert.	Soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, coloration bleue.
Addition de HCl.	Solution jaune verdâtre.	Solution jaune.
NaOH.	Précipité bleu.	Précipité brun.
Solution dans H^2SO^4.	Jaune.	Jaune.
— étendue d'eau.	Jaune orangé, jaune verdâtre ensuite.	Jaune, jaune verdâtre ensuite.
HCl + $SnCl^2$.	Solution jaune, la coloration persiste, même après l'ébullition.	Solution jaune, persistant après l'ébullition.
Solution dans l'alcool.	Peu soluble, coloration bleu verdâtre.	Peu soluble, coloration bleue.

Benzobrun nitrol 5G (*Bayer*).

Ce colorant rentre dans la catégorie des polyazoïques substantifs dont la solidité atteint son maximum à tous les points de vue, par un traitement ultérieur au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre.

On teint au bouillon 1 heure, après avoir ajouté 10-20 % de sulfate et 0,5-1 1/2 % de carbonate de soude ; on lave et traite, dans un nouveau bain, avec 3 % de bichromate, 3 % de sulfate de cuivre et 1 % d'acide acétique. Faire bouillir 1/2 heure.

La teinture directe donne un brun orangé solide à la lumière qui ne change pas beaucoup de nuance si l'on traite au bichromate seul (le ton rougeâtre disparaît), tout en augmentant de solidité au lavage. Si le bichromate est additionné de sulfate de cuivre, le virement de nuance est considérable et l'on obtient un brun jaunâtre dont la solidité au lavage et à la lumière est excellente. La résistance de ces teintures aux acides est suffisante, la résistance aux alcalis est bonne.

Par suite de la solidité des teintures traitées au bichromate et au cuivre, le colorant en question est employé surtout pour nuancer en jaune les autres marques du benzobrun au chrome : G, B, R et 3R.

Il est évident que la marque 5G peut être employée aussi isolément pour la teinture du coton (échantillon n° 87).

Les teintures directes se prêtent mieux aux enlevages au sel d'étain, et surtout à la poudre de zinc, que les teintures développées au bichromate et au cuivre.

Le benzobrun au chrome 5G donne des résultats moins satisfaisants dans la teinture des fibres mixtes.

Réactions. — Poudre brune, facilement soluble dans l'eau chaude qu'elle colore en brun jaunâtre. HCl donne dans cette solution un précipité brun jaunâtre, NaOH la fait virer au jaune orangé brunâtre. H^2SO^4 concentré donne une solution bleue ; en y ajoutant de l'eau, il se forme un précipité noir brun. HCl + $SnCl^2$ donnent d'abord un précipité brun jaunâtre, qui se dissout peu à peu en colorant l'acide en jaune brun ; cette coloration disparaît à l'ébullition.

Peu soluble dans l'acool, coloration jaune brunâtre.

Bleu lazuline R (*Bayer*).

Le bleu lazuline R teint la laine en bain acide en donnant des nuances bleu rougeâtre ; on ajoute du sulfate de soude et de l'acide sulfurique au bain de teinture.

Son pouvoir égalisateur n'est pas supérieur à celui des différentes marques du violet à l'acide; toutefois la résistance au frottement et surtout la solidité à la lumière du bleu lazuline R sont bien supérieures. La solidité au lavage, au foulon, aux alcalis est très bonne ; la solidité aux acides et au soufrage est satisfaisante (éch. n° 82).

Par un traitement ultérieur au bichromate, la nuance du bleu lazuline n'est pas altérée ; par conséquent ce colorant se prête très bien au nuançage des colorants grand teint fixés en un seul bain (teinture au bichromate en un seul bain).

Il donne aussi de bons résultats dans l'impression Vigoureux.

Le bleu lazuline R est employé principalement pour nuances mode (bleu marine sur étoffes pour dames, sur lités, etc.).

Dans la teinture sur fibres mixtes, les différentes fibres se teignent uniformément ; de plus, on appliquera le colorant avec succès dans la teinture de la mi-laine, pour nuancer la laine en bain neutre.

Les teintures sur soie sont solides à l'eau.

Enfin le bleu lazuline R se prête aux enlevages bleus sur laine à l'aide du sel d'étain et surtout de la poudre de zinc.

Réactions. — Poudre bleu rougeâtre facilement soluble même dans l'eau froide, qu'elle colore en bleu rougeâtre. HCl donne dans cette solution un précipité bleu rougeâtre qui se redissout dans un excès d'acide avec une coloration violette. NaOH donne un précipité bleu sale. H^2SO^4 concentré dissout le colorant en vert jaunâtre ; cette solution étendue d'eau en se colorant vire au vert, puis au violet et dépose enfin un précipité bleu.

HCl + $SnCl^2$: d'abord précipité noir bleu qui se dissout peu à peu dans l'acide en le colorant en vert, puis en jaune brunâtre ; à l'ébullition, cette coloration vire au rouge vineux sans disparaître complètement.

Soluble dans l'alcool, coloration bleue.

Benzobrun au chrome 3R (*Bayer*).

Colorant substantif dérivant de la benzidine qui donne de bons résultats, soit comme teinture directe, soit comme teinture développée au bichromate et au sulfate de cuivre. Dans ce dernier cas, la solidité des nuances obtenues est remarquable.

On teint au bouillon durant 1 h. en présence de 10-15 % de sulfate et de 1 % de carbonate de soude; ces teintures directes peuvent subir un traitement aux bichromate et sulfate de cuivre, à raison de 3 % chacun (échantillon n° 77).

Les deux genres de teinture donnent la même nuance, brun rougeâtre, ce qui distingue la

marque 3R des autres benzobruns au chrome, dont le changement de nuance est très prononcé lors du traitement au bichromate-sulfate de cuivre.

Teintures directes. — La solidité à la lumière et aux alcalis est bonne ; la solidité aux acides est moins bonne.

Teintures traitées aux bichromate et cuivre. — La solidité à la lumière et au lavage est très bonne.

Enlevages blancs avec la poudre de zinc aussi bien qu'avec le sel d'étain.

Dans la teinture de la mi-laine, les deux fibres se teignent à peu près uniformément.

Vu la grande solidité à la lumière du colorant, il pourra être employé également dans la teinture de la laine.

Réactions. — Poudre grise, très soluble même dans l'eau froide, qu'elle colore en brun orangé. HCl donne un précipité brun, NaOH un précipité brun rouge. H^2SO^4 concentré dissout le colorant en bleu ; cette solution additionnée d'eau dépose un précipité bleu qui vire au gris par un excès d'eau.

$HCl + SnCl^2$: Précipité brun d'abord, noir violet ensuite, qui devient incolore en se dissolvant dans l'acide.

Peu soluble dans l'alcool, coloration rouge jaunâtre.

SUR L'ENSEIGNEMENT PROFESSIONNEL DE LA CHIMIE APPLIQUÉE

Par M. Léon LEFÈVRE.

Une heureuse nouvelle nous parvient : un accord est sur le point de se conclure entre la Société industrielle de Rouen et le Conseil municipal de cette ville pour la création, en commun, d'une école de chimie appliquée aux matières colorantes, au blanchiment, à la teinture et à l'impression des fibres textiles.

C'est à la suite de mon projet de fondation à Rouen d'un laboratoire destiné à l'enseignement pratique de la teinture et de l'impression, projet arrêté par la mort de mon ami Horace Kœchlin, que le Comité de chimie de la Société industrielle de Rouen s'occupa de la question et nomma une commission chargée de l'étudier.

Les vues de cette commission ont été réunies en une brochure ayant pour titre : *Enseignement professionnel de la chimie appliquée. — Programme d'enseignement rationnel*, par MM. Émile Blondel et O. Piequet, nos distingués collaborateurs. Ces messieurs m'ont fait l'honneur de reproduire, dans leur travail, l'article que j'ai publié dans la *Revue* au mois de mai dernier. C'est à la suite de l'apparition de cette brochure qu'une entrevue a eu lieu entre les délégués de la Société industrielle et la Commission de l'instruction du Conseil municipal, en présence d'un représentant de l'Université.

L'attitude des délégués a été très nette et très catégorique.

« Nous apprécions, ont-ils dit, à sa haute valeur le concours de l'Université pour l'enseignement théorique des sciences et nous serons heureux de son appui dans ce sens, mais nous ne voulons pas qu'elle ait un rôle dirigeant : ce rôle appartient à la Ville et à la Société industrielle. Nous désirons une école avec laboratoire, non pas pour créer de nouvelles places et y caser des universitaires, mais bien en vue d'être profitable exclusivement aux élèves.

« Nous voulons un enseignement permettant d'atteindre les sommets les plus élevés de la science moderne et qui entretienne les élèves dans la connaissance des découvertes journalières.

« Nous ne voulons pas seulement préparer les jeunes gens à faire les analyses courantes, mais aussi les initier aux conceptions les plus hautes de la chimie organique, en même temps que leur inculquer les moyens d'appliquer ces conceptions aux progrès de l'industrie. Un enseignement du genre de celui que nous rêvons ne doit pas être multiplié à l'infini ; seuls quelques centres importants de fabrication peuvent s'en préoccuper. Une école de teinture et d'impression doit être en Normandie : c'est à Rouen que sa place est marquée.

« Si le Conseil municipal accepte notre façon de voir, notre concours tout entier, moral, matériel (collections, bibliothèque), et même financier, lui sont acquis ; mais c'est à la condition expresse que la Ville et nous restions maîtres de diriger notre œuvre comme nous l'entendrons. »

Voilà qui est admirablement pensé et fermement dit.

Il est curieux de constater combien il est difficile d'imposer une vérité même simple. Actuellement, en France, le monde officiel est tout à l'enseignement technique. Les enquêtes succèdent aux enquêtes, on dépense de grosses sommes, on crée des chaires nouvelles, voire même des écoles entières ; et tout cela pour arriver à un résultat nul ou à peu près. La raison en est dans le manque de méthode et l'absence de suite dans les idées. On veut faire de l'enseignement pratique avec le personnel de l'enseignement théorique, sous prétexte qu'un diplôme universitaire rend capable de tout enseigner. C'est une grave erreur qui causera bien des déceptions.

A chacun son rôle : au professeur de l'Université l'enseignement théorique des sciences, au professionnel l'enseignement industriel. Il semble qu'une telle vérité s'impose ; sauf de bien rares exceptions, elle est complètement nécessaire. Je voudrais que pas une chaire d'enseignement technique ne fût donnée sans que le

candidat ne justifiât d'un stage dans l'industrie dont relève la chaire.

Vouloir confier à l'Université la direction et le développement de l'enseignement technique qui nous occupe, c'est faire fausse route, on s'en apercevra d'ici peu.

Pour en revenir au projet qu'élaborent actuellement la Société industrielle et l'Administration municipale de la ville de Rouen, il faut féliciter les hommes distingués qui composent cette dernière d'avoir pris une si heureuse initiative.

Ils veulent enfin que leur cité soit la digne émule de Mulhouse; ils n'ont pas oublié que la célèbre école de cette ville et celle non moins célèbre de Zurich ont été le berceau de cette armée de chimistes qui a fait la force et la grandeur de l'industrie allemande.

Ils se sont dit que si la Normandie voulait conserver son bon renom, il était grandement temps de laisser les anciens errements et de donner à la jeune génération les moyens de s'instruire, sans être obligée de l'aller faire en Allemagne.

Quand de si hautes pensées animent des hommes dévoués à la grandeur de leur pays, on est sûr qu'ils sont capables de tout pour exécuter et faire réussir ce qu'ils considèrent comme utile à leur cité d'abord, à la patrie ensuite. Il en coûtera certainement pour atteindre le résultat désiré, mais l'initiative privée est tenace; elle triomphera, par sa volonté et son énergie, des obstacles matériels.

Tout ce que l'on peut souhaiter, c'est que l'État ne se mette pas en travers, car il ne faut pas oublier que son intervention, dans ces questions où l'initiative est tout, apporte avec elle un germe le plus souvent mortel; les exemples abondent.

Souhaitons que les administrateurs de la ville de Rouen sachent virilement s'affranchir des idées courantes et s'appuient avant tout sur le généreux et désintéressé concours que lui offre la Société industrielle.

MATIÈRES COLORANTES ET MICROBES[1]

Par M. NICOLLE.

(3e article.)

DEUXIÈME PARTIE

LES MICROBES PRODUCTEURS DE MATIÈRES COLORANTES.

Généralités. — Les bactéries, disions-nous au commencement de cet article, sont absolument incolores. Certaines d'entre elles n'en sécrètent pas moins des pigments variés, extérieurs à la cellule microbienne, tantôt solubles dans les milieux de culture et s'y diffusant, tantôt insolubles et restant accolés aux organismes qui les ont produits.

L'étude de ces pigments est encore peu avancée. Leur composition chimique demeure inconnue; leurs rapports avec les couleurs « artificielles » n'ont jamais été approfondis; leur utilisation par l'industrie (possible — peut-être — dans certains cas) n'a été indiquée qu'à propos du *bacillus prodigiosus*.

Il serait injuste toutefois de méconnaître l'intérêt des recherches de M. Gessard sur les bacilles pyocyanique et cyanogène; de M. Schottelius, de Wasserzug et de M. Scheurlen sur le *bacillus prodigiosus*. Grâce à ces auteurs, nous avons appris à connaître les conditions et variations de la fonction pigmentaire chez certaines espèces. Il est à souhaiter que de tels travaux se multiplient et que, parallèlement à l'étude physiologique, on aborde franchement le côté chimique de la question. Le sujet en vaut la peine à tous égards et nous pensons que, malgré ses difficultés, il reste très captivant.

Le plus grand nombre des bactéries forme sur les milieux de culture des colonies blanchâtres ou grisâtres, qui jaunissent ou brunissent plus ou moins en vieillissant; il ne s'agit pas là de coloration au sens vrai du mot. Certaines bactéries, au contraire, donnent des cultures primitivement et nettement teintées; ce sont les vraies bactéries chromogènes.

Une même espèce microbienne peut posséder des variétés colorées à côté d'une race incolore. Ainsi, les staphylocoques (agents de la suppuration, dont nous avons déjà dit quelques mots) revêtent communément trois types: *albus*, *aureus*, *citreus*, qui ne diffèrent que par la teinte des colonies; leurs propriétés pathogènes sont identiques et on peut les rencontrer associés deux à deux dans un même pus. M. Neumann dit avoir vu se produire sous ses yeux la transformation de l'*aureus*, tantôt en *albus*, tantôt en *citreus*, tantôt en une variété rose. Certaines colonies de cette dernière variété ont repris — toujours spontanément — la teinte dorée. Avec d'autres bactéries chromogènes, le même auteur aurait constaté des phénomènes analogues.

Dans le groupe des sarcines — microcoques qui se divisent dans trois directions de l'espace, de telle sorte que chaque individu en produit huit, formant par leur groupement une sorte de petit ballot cubique — on trouve les variétés *alba*, *aurantiaca*, *citrina*, *fusca*, *flava*, *incarnata*, *rosea*, *sulfurea*, *livida*, etc...

Inutile d'indiquer d'autres exemples. Pour donner une idée de la multiplicité des couleurs produites par les bactéries, passons rapidement

(1) Dans la légende de la planche coloriée, au lieu de 4, lire 7; au lieu de 7, lire 8; au lieu de 8, lire 4.

en revue les classes purement morphologiques dans lesquelles on peut artificiellement les ranger : microcoques, bacilles et vibrions.

Les microcoques fournissent des pigments variés. La couleur la plus répandue est le jaune : puis vient le rouge : les autres sont plus rares. Citons quelques types.

Couleur jaune crème (*micrococcus cremoides* E.) : jaune-citron (*diplococcus citreus liquefaciens* P.) ; jaune-soufre (*micrococcus ochroleucus* U.) : jaune sale (*micrococcus citreus* E.) ; jaune brun (*micrococcus decidens* E. et A.).

Couleur orangée (*micrococcus aurantiacus* E.).

Couleur rose-chair (*micrococcus carneus* E.) ; rouge rosé (*micrococcus agilis* E.) ; rouge-cerise (*micrococcus cerasinus siccus* E.) ; rouge-cinabre (*micrococcus cinabareus* E. et A.) ;

Couleur sépia (*micrococcus fuscus* E.) ;

Couleur violette (*micrococcus violaceus* E.) ;

Couleur verte, avec fluorescence (*diplococcus fluorescens* N.).

Parmi ces microcoques, les uns viennent de l'air (A.), ou des eaux (E.) ; les autres ont été recueillis sur la peau normale (P.), dans les fosses nasales (N.) ou isolés de l'urine (U.).

Les bacilles sécrètent fréquemment aussi des couleurs. Les teintes les plus communes sont le jaune, le rouge et le vert fluorescent : les tons bleus ne sont pas exceptionnels. Quelques exemples :

Couleur jaune crème (*bacillus arborescens* E.) ; jaune-citron (*ascobacillus citreus* P.) : jaune-soufre (*bacillus flavocoriaceus* E.) ; jaune-doré (*bacillus aureus* E. P.) ; jaune de Naples (*bacillus helvolus* E.) ; gomme-gutte (*bacillus fulvus* E.) ; jaune sale (*bacillus spiniferus* P.) ;

Couleur ocre (*bacillus ochraceus* E.) ; couleur orangée (*bacillus luteus* E.) ;

Couleur brune (*bacillus brunneus* E.) ; couleur sépia (*bacillus mesentericus fuscus* A.) ;

Couleur rouge (*bacillus prodigiosus* et types voisins ; rose (*bacillus mycoides roseus* T.) ; rouge brun (*bacillus rubidus* E.) ; rouges divers (*bacillus lactis erythrogenes* L. ; *bacillus mesentericus ruber* T.) ;

Couleur verte, avec fluorescence. Bacille pyocyanique et types voisins ; bacille cyanogène ; bacille de la diarrhée verte des enfants, etc...

Couleur violette (*bacillus violaceus* E.) ; bleu violet (*bacillus janthinus* E.) ; violet foncé à reflets métalliques (*bacillus membranaceus amethystinus* E.).

Couleur bleu foncé (*bacillus cæruleus* E.) ; bleu noir (*bacillus lividus* E.) ; indigo (*bacillus berolinensis indicus*).

Ces bacilles ont des provenances variées. Nous les avons indiquées à l'aide des mêmes abréviations que pour les microcoques de plus : T = terre ; L = lait).

Parmi les vibrions chromogènes, on peut citer : le *vibrio aureus* (E. et A.), jaune dore ; le *vib. flavescens* (E. et A.), jaune sale ; le *vib. flavus* (E. et A.), jaune ocre ; et un vibrion bleu-turquoise isolé par nous de certaines eaux de Constantinople. Ajoutons enfin le *spirillum rubrum*, car les spirilles appartiennent, comme les vibrions, aux bactéries curvilignes.

Un groupe intéressant de microorganismes, jadis rattaché aux bactéries, et maintenant classé parmi les champignons inférieurs, le groupe des *streptothrix* caractérisé par la forme rameuse des cellules microbiennes, offre de nombreux types chromogènes. Nous citerons l'*actinomyces*, agent d'affections pseudo-tuberculeuses du bœuf, de l'homme et du porc, dont les cultures, configurées à la manière des lichens, passent du jaune-soufre au vert-bronze, puis au noir ; le *streptothrix* d'Eppinger trouvé dans une pseudo-tuberculose de l'homme (à la teinte briquetée ; le *strept. du Pied de Madura* (variété de lymphangite observée surtout dans les Indes) qui sécrète un pigment d'un rouge-fuchsine avec reflets métalliques. Enfin, divers *streptothrix*, l'un parasite : *s. aurea* ; les autres non parasites : *s. violacea*, *carnea*, *aurantiaca*, *albidoflava*, etc., dont le nom caractérise suffisamment la nuance.

Le bacille de la tuberculose doit être considéré aujourd'hui comme un *streptothrix*. Il donne des colonies le plus souvent grisâtres ou jaunâtres, mais parfois d'un rose saumoné ou d'un rouge-brique.

Les levures, formes simplifiées des champignons inférieurs, possèdent aussi des types chromogènes (levures rose, brune, noire).

En regard de tous ces organismes, producteurs de couleurs, mais cependant incolores (un seul bacille, le *bacillus erythrosporus*, possèderait des spores rougeâtres), il convient de citer le groupe des sulfobactéries, microbes qui vivent dans les eaux sulfureuses et contiennent, cette fois-ci dans leur intérieur, un pigment rose pourpre, la bactério-purpurine, dont le rôle semble assez analogue à celui de la chlorophylle des végétaux. Le groupe des sulfobactéries — dont nous ne pouvons aborder l'étude si intéressante — est du reste purement artificiel : il comprend de volumineuses bactéries et des algues véritables.

Après avoir jeté un coup d'œil d'ensemble sur les divers microbes chromogènes, il conviendrait d'envisager à un point de vue général les caractères et la formation des pigments bactériens. Malheureusement, avons-nous dit, les documents sont encore trop peu nombreux pour autoriser la moindre conception synthétique. Voici tout ce qu'on peut dire dans l'état actuel de la science.

Les bactéries chromogènes sécrètent tantôt une, tantôt plusieurs couleurs.

Ces pigments, de nature mal connue, mais certainement assez variée [1], paraissent dans

[1] La pyocyanine serait une base voisine des ptomaïnes, la matière colorante du *bacillus cyaneofuscus*

certains cas identiques aux dérivés acides artificiels (exemple : la matière colorante du *bacillus prodigiosus*). Lorsqu'ils jouissent d'un pouvoir tinctorial, celui-ci se montre toujours faible.

Les pigments bactériens sont sécrétés vraisemblablement à l'état de leucodérivés ; dans tous les cas ils se décolorent facilement sous l'influence des réducteurs. Leur production est intimement liée à la composition du milieu de culture et à sa réaction ; elle ne se manifeste qu'entre certaines limites de température ; enfin elle fait défaut en l'absence d'oxygène (cultures dans le vide ou dans les gaz inertes) (1). De même qu'on peut modifier la virulence d'un microbe, de même on peut modifier ses propriétés chromogènes. Si la bactérie produit un seul pigment, on la transformera en race incolore ; si elle en fournit plusieurs, on agira simultanément ou isolément sur ceux-ci. Les modifications ainsi obtenues sont transitoires ou permanentes ; elles peuvent être considérées comme des schémas parfaits de toutes les transformations qu'on peut imprimer artificiellement aux microbes ; ainsi, une bactérie rendue incolore correspond, dans un autre ordre de faits, à une bactérie rendue avirulente.

Pour mieux faire comprendre tous ces phénomènes, nous allons passer en revue les trois organismes chromogènes les mieux étudiés : *bac. pyocyanique*, *bac. cyanogène* et *bac. prodigiosus*.

Bacille pyocyanique ou « **bacille du pus bleu** » ; mauvaise appellation, car ce sont les pansements et non le pus qui offrent la coloration bleue ou bleu verdâtre caractéristique.

De tout temps on a remarqué cette teinte anormale que prend parfois le linge des blessés. Sédillot montra (1850) que la présence d'une suppuration n'est pas nécessaire pour la production du phénomène. Chalvet (1860) pensa que la coloration était due à des algues microscopiques. Fordos (1860) isola des pansements bleus la pyocyanine à l'état cristallisé et décrivit ses réactions. Ce n'est que plus tard (1882) que M. Gessard découvrit le bacille pyocyanique.

Celui-ci a été rencontré non seulement dans les pansements bleus, mais encore dans l'eau, l'air, le sol ; sur la peau normale, dans la bouche et l'estomac ; dans les voies respiratoires et digestives des animaux sains (*vie saprophytique*).

On l'a vu donner chez l'homme des inflammations des séreuses, des entérites, des otites moyennes, etc., et même des septicémies (*vie parasitaire*).

C'est un organisme mobile, très polymorphe. Dans les milieux acides, il revêt l'aspect de longs filaments, parfois de vrais spirilles ; dans les milieux additionnés d'antiseptiques, il affecte les formes les plus monstrueuses.

Le bacille pyocyanique fournit un exemple frappant de la multiplicité des sécrétions que peut produire un microbe. Il sécrète en effet : une matière glaireuse, qui donne aux cultures leur viscosité — un composé odorant, rappelant le parfum fade de certaines fleurs — un antiseptique volatil (se confondant peut-être, mais non sûrement, avec le corps odorant), susceptible d'empêcher, même à distance, le développement de la bactéridie charbonneuse, — des diastases, qui lui permettent de digérer la caséine, la sérine et la gélatine, — une toxine, par laquelle il agit sur l'organisme des animaux infectés, — enfin trois pigments : la pyocyanine ; le pigment vert fluorescent ; le pigment verdâtre non fluorescent.

L'étude de ces trois pigments est l'œuvre de M. Gessard, dont nous allons résumer les intéressantes recherches.

Dans le bouillon peptonisé (à 1 %), le pyocyanique produit la pyocyanine et le pigment vert fluorescent, — dans l'albumine d'œuf, le pigment vert fluor. seul, — sur la gélose glycérinée (bouillon peptonisé à 1 %, glycériné à 4 % et solidifié par addition de 1,5 % de gélose), la pyocyanine et le pigment verdâtre, — dans l'eau peptonisée (à 1 %) et glucosée (à 2 %), le pigment verdâtre seul.

La pyocyanine (pigment bleu cristallisable) est soluble non seulement dans l'eau, mais encore dans le chloroforme. Les acides la transforment en un composé rose soluble dans l'eau et insoluble dans le chloroforme. On utilise ces propriétés pour extraire la pyocyanine des cultures en bouillon. Celles-ci sont traitées par $CHCl^3$ qui dissout la pyocyanine. Le pigment vert fluorescent reste en solution dans le bouillon que l'on décante. Comme, en dehors de la pyocyanine, $CHCl^3$ a pu dissoudre des matières grasses, on verse au-dessus de lui une certaine quantité d'eau acidulée et on agite ; la pyocyanine, transformée en pigment rose, passe en solution dans l'eau. On décante cette eau, on l'alcalinise et on dissout la pyocyanine, régénérée, à l'aide de $CHCl^3$. En recommençant ce traitement plusieurs fois, on obtient finalement une solution chloroformique de pyocyanine pure qu'on laisse cristalliser par évaporation. La pyocyanine se conserve bien en solution acide ; en solution alcaline ou en cristaux, elle s'oxyde à l'air et jaunit (transformation en pyoxanthose [Fordos]). Les réducteurs la décolorent. C'est ce qui arrive constamment pour les cultures en bouillon. Celles-ci offrent une teinte jaunâtre (légèrement fluorescente), qui passe au bleu vert (très fluorescent) par simple agitation. Le microbe produit la pyocyanine et le

un corps identique à l'indigo, le pigment du staphylocoque doré un l'pochrome, etc.

(1) Comme à toute règle il y a au moins une exception, on ne s'étonnera pas de voir le *spirillum rubrum*, contrairement aux autres chromogènes, ne sécréter son pigment qu'à l'abri de l'air.

pigment vert fluorescent, et, immédiatement après, les réduit en vertu de son avidité pour l'oxygène. Il est, en effet, très aérobie et ne pousse presque pas dans le vide où il se montre d'ailleurs incapable de sécréter ses pigments.

Le pigment vert fluorescent n'est pas, comme la pyocyanine, un produit spécial au bacille pyocyanique. Un grand nombre d'autres microbes en fournissent à l'état isolé ou associé à un autre pigment. La production du vert fluorescent est liée à la présence des phosphates dans le milieu de culture. Si ceux-ci font défaut, la couleur n'est sécrétée qu'en très faible proportion. La fluorescence disparaît par les acides et reparaît par les alcalis, comme celle de l'esculine. Le pigment traverse mal la bougie Chamberland, où d'ailleurs il s'oxyde en partie, se transformant en pigment feuille-morte (non fluor.) Pareille transformation se voit régulièrement dans les vieilles cultures. Le pigment verdâtre non fluorescent n'offre rien de bien intéressant. Comme la pyocyanine, il traverse facilement le filtre de terre cuite. Dans les anciennes cultures, il donne par oxydation un pigment rouge brun.

M. Gessard a montré que, grâce à certains artifices, on peut modifier à volonté les fonctions chromogènes du bacille pyocyanique et créer ainsi de véritables *races*. Il donne le nom de race A au pyocyanique normal, sécrétant dans le bouillon la pyocyanine et le pigment vert fluorescent. La race P, uniquement pyocyanogène (c'est-à-dire ne fournissant que de la pyocyanine dans le bouillon), s'obtient en cultivant pendant un an le bacille pyocyanique dans l'albumine d'œuf. Il n'y donne, avons-nous vu, que du pigment vert fluorescent. Cependant, reporté en bouillon après ce long temps, il cesse d'y sécréter le pigment vert et ne produit que de la pyocyanine. Tout se passe donc comme s'il s'était tellement habitué à l'albumine qu'il ne pût désormais fournir de pigment fluorescent sur un autre milieu. La race F, uniquement fluorescigène (c'est-à-dire ne sécrétant que du pigment vert dans le bouillon), s'obtient en chauffant cinq minutes à 57° une culture de la race A; ou bien, encore, en ensemençant dans le bouillon un peu de sang d'un lapin infecté par la race A. La race S (incolore dans le bouillon) s'obtient en chauffant cinq minutes à 57° une culture de la race F ou en ensemençant dans le bouillon le sang d'un lapin infecté par la race F (1).

Il est à noter que les races F et S, reportées sur la gélose glycérinée (milieu d'épreuve), reprennent les caractères de la race A. Elles n'étaient donc devenues anormales que par rapport au bouillon.

(1) Tous les échantillons de pyocyanique ne se prêtent pas aussi facilement à la création des races P, F, S, que celui dont M. Gessard s'est servi dans ses expériences. C'est du moins ce que nous avons observé sur trois types étudiés à ce point de vue. Le fait n'enlève d'ailleurs rien à l'intérêt des travaux de M. Gessard.

Le bacille pyocyanique est pathogène pour certains animaux (cobaye, lapin, rat, souris); il agit sur eux par la toxine qu'il sécrète.

Bacilles fluorescents divers. — Ils sont très nombreux; citons seulement : celui de la diarrhée verte des nourrissons; le *bacillus fluorescens* et le *bacillus erythrosporus* (isolés des eaux); le *bacillus fluorescens liquefacens* (isolé des eaux et de diverses matières en putréfaction); et le *bacillus fluorescens putidus* (isolé des eaux) sur lequel M. Dieudonné (de Berlin) a fait de curieuses expériences. A 22° (température *optima*), le *bacillus fluorescens putidus* pousse abondamment, en sécrétant son pigment. A 35°, il se développe moins richement et produit des colonies incolores. Après dix-huit passages à 35°, on obtient des cultures vigoureuses et colorées. Si l'on cultive alors le bacille à son ancienne température *optima* (22°), il y végète et ne fournit plus de pigment. C'est là un exemple frappant d'adaptation expérimentale.

Bacille cyanogène, « bacille du lait bleu ». — Le phénomène du lait bleu, bien décrit par Reiset, consiste dans l'apparition, à la surface du lait, d'une coloration d'un bleu pur, tantôt continue, tantôt discontinue (en anneau; en pointillé; sous forme de marbrures, rappelant celles du savon de Marseille). Cette coloration est due à un pigment insoluble dans les dissolvants ordinaires, non modifié par les acides, virant au rouge par les alcalis (Braconnot). Le bacille qui le sécrète est petit, mobile, aérobie. Dans le lait stérilisé, il donne une couleur grise qui rougit par les alcalis et bleuit par les acides (sans jamais présenter le ton franc observé dans le phénomène naturel). En bouillon, il fournit du pigment gris et du pigment vert fluorescent.

Par cultures successives en albumine, on obtient une race grise, c'est-à-dire une race qui dans le bouillon ne sécrète que le pigment gris. En chauffant la race normale, on crée une race fluorescigène. Enfin, en chauffant celle-ci, on arrive à une race incolore.

M. Gessard, auquel on doit les recherches qui précèdent, a donc transformé le bacille cyanogène dans le même sens que le pyocyanique; les résultats sont absolument superposables.

Le phénomène naturel est dû au développement concomitant (dans le lait) du bacille cyanogène (qui fournit le pigment gris) et du bacille lactique (qui, grâce à l'acide qu'il produit, fait virer au bleu le pigment gris). Il est difficile de réaliser expérimentalement la culture mixte des deux microbes en les maintenant dans le rapport de croissance nécessaire à la production du bleu pur. On reproduit, au contraire, l'aspect du phénomène naturel, si l'on cultive le bacille cyanogène dans du lait additionné de 2 % de glucose et de 1 % d'un lactate. L'acide lactique du lactate « met en train » la production du bleu; l'acide lactique, dû à la scission des molécules de glucose sous l'influence

du bacille cyanogène, maintient ensuite la teinte invariable (1).

Le *bacillus lactis erythrogenes* et un coccus récemment décrit par M. Keferstein produisent le « phénomène du lait rouge » ; un bacille « du lait noir » a été mentionné par M. Gorini.

Bacillus prodigiosus. — L'apparition de « taches de sang » sur les divers aliments semble avoir été notée dès la plus haute antiquité. On l'a toujours interprétée comme un phénomène surnaturel et de fort mauvais augure. Au moyen âge, on vit assez souvent les hosties devenir sanguinolentes. Un tel événement était regardé comme le signe non équivoque de la colère divine et, pour calmer celle-ci, le massacre des Israélites paraissait tout indiqué. Aussi, comme l'a fait spirituellement remarquer M. Scheurlen, le *prodigiosus*, microbe inoffensif par lui-même, joua jadis indirectement un certain rôle pathogène.

Les « taches de sang » se manifestaient d'ailleurs le plus souvent sous la forme d'une épidémie. On constatait avec effroi que dans un village, un quartier, tout ou partie des aliments se maculait mystérieusement ; et cela, parfois durant des semaines entières. Une des dernières épidémies, celle de Legnaro, près de Padoue (1819), fut d'abord inutilement combattue par des exorcismes, puis étudiée avec fruit à l'aide des méthodes scientifiques. Le Dr Sette devina qu'il s'agissait d'un parasite, entrevit même le *prodigiosus* et ses mouvements, fit des cultures sur diverses substances alimentaires, et réunit une commission de chimistes qui isolèrent la matière colorante et montrèrent qu'elle peut se fixer sur les étoffes. L'étude de Sette, oubliée aujourd'hui, dénote un rare esprit d'observation.

En 1848, le célèbre micrographe Ehrenberg découvrit le microbe et lui donna le nom qu'il porte, pour rappeler son passé fabuleux.

Le *prodigiosus* est très répandu dans la nature (air, eau, sol). Il affecte la forme d'un bacille, parfois si court qu'on l'avait jadis considéré comme un microcoque, ailleurs assez long pour mériter le nom de filament. Plus le milieu de culture est favorable, plus la forme est brève ; plus il est défavorable, plus elle s'allonge (milieux acidifiés, milieux additionnés d'antiseptiques, etc... comme pour le pyocyanique).

Le *prodigiosus* est doué de mouvements (il semble toutefois y avoir des races immobiles). Il pousse aisément sur les divers milieux, notamment sur ceux qui sont riches en amidon. On s'explique ainsi son développement « spontané » sur les hosties, dans les sacristies humides et suffisamment chaudes (le germe vient alors de l'air). L'ensemencement de rondelles de pain azyme avec une trace de *prodigiosus* donne lieu, en effet, à un développement exubérant du parasite. Il y forme un dépôt d'un rouge sanglant. La même coloration se manifeste sur les milieux de culture habituels ; à la longue, le pigment, de plus en plus foncé, se recouvre d'une pellicule à reflets métalliques fuchsinoïdes.

Le *prodigiosus* sécrète : une matière glaireuse, de la triméthylamine, disent certains auteurs ; de l'ammoniaque et un peu de monoéthylamine pour M. Scheurlen (1) ; — des diastases qui digèrent la gélatine et la sérine ; — le pigment caractéristique. Celui-ci ne diffuse jamais dans les milieux de culture. Il est, en effet, insoluble dans l'eau, le bouillon, etc. ; il se dissout, au contraire, dans l'alcool, l'éther, le xylène, la térébenthine, l'huile d'olive, CS^2, l'acide acétique, etc.

Pour l'extraire, on gratte la couche développée sur un milieu solide ; on la dessèche ; on l'épuise par l'alcool acidifié ; on précipite par l'eau et on recueille le dépôt. Ce dépôt représente un produit impur, ne contenant ni Ph ni S, et paraissant dépourvu d'Az (Scheurlen).

Le pigment jaunit par les alcalis, passe au rouge violet par les acides et se décolore par les réducteurs. Il teint la laine et la soie ; la couleur, agréable, quoique assez pâle, résiste à la lessive, mais disparaît vite à la lumière (échantillon n° 73).

Le *prodigiosus* donne spontanément des colonies blanches, mêlées aux colonies colorées. On peut obtenir des races incolores par cultures successives à 37° (la température *optima* étant 24°) (2) ; par cultures successives dans des milieux très alcalins ou additionnés d'antiseptiques. Ces races sont généralement peu stables ; reporté dans des conditions favorables, le microbe donne à nouveau son pigment. A l'abri de l'air, la couleur rouge fait défaut. En somme, une température peu élevée, une légère acidité du milieu et une aération suffisante sont nécessaire au *prodigiosus* pour sécréter sa matière colorante.

Un certain nombre de bactéries, décrites sous des noms différents, ne sont que des variétés du microbe que nous étudions. Exemples : l'organisme trouvé par M. Auché dans des sardines altérées au cours de leur préparation, et par M. du Bois Saint-Sévrin dans le panaris d'un homme qui travaillait à ces conserves. L'organisme en question ne sécrète de matière colorante qu'à 38°-40° (à la manière du *prodigiosus* modifié par M. Dieudonné). M. Loir (à Tunis) a rencontré dans d'autres « sardines rouges », qui avaient occasionné plusieurs empoisonnements, une variété de *prodigiosus* fournissant un pigment insoluble dans l'alcool. Enfin, M. Santori

(1) Le bacille cyanogène fait fermenter le glucose, mais non le lactose. C'est pour cela que dans le lait il ne saurait produire la coloration bleue sans l'aide du ferment lactique.

(1) Deux brevets concernant le *prodigiosus* ont été pris, il y a quelques années : l'un se rapporte à la production des ammoniaques composées, l'autre à celle du pigment. Nous ne croyons guère au succès industriel du « microbe sanglant ».

(2) M. Dieudonné a cependant adapté le *prodigiosus* à la température de 35°.

(à Rome a isolé d'une septicémie des poules une bactérie dont la couleur rouge est soluble à la fois dans l'alcool et dans l'eau. Cette bactérie se montre pathogène pour la poule, le lapin, le cobaye, la souris. On pourrait encore citer plusieurs autres bacilles qui représentent de simples races du *prodigiosus*.

Microbes lumineux. — Avant de terminer cette seconde partie de notre article, signalons l'existence des bactéries phosphorescentes. Cette existence n'a rien qui doive nous étonner, puisque nous savons déjà qu'il y a des organismes fluorescents. Les microbes lumineux ont été isolés des eaux (eau de mer, eau des fleuves, principalement au voisinage de leur embouchure), dont ils produisent de temps en temps la phosphorescence. On en compte de nombreuses variétés, provenant des divers points du monde. La phosphorescence, tantôt d'un blanc pur, tantôt jaunâtre, verdâtre ou bleuâtre, exige certaines conditions pour se manifester dans les cultures. Il faut : 1° un milieu convenable, généralement riche en NaCl, par exemple du bouillon de poisson salé à 3 °/₀ et solidifié par addition de 10 °/₀ de gélatine. On a pu cultiver directement les microbes lumineux sur des poissons cuits; 2° une température à peu près analogue à celle des eaux d'où l'on a isolé les organismes, tantôt de 5° à 10°, tantôt de 10° à 20°, tantôt de 20° à 30°, et plus; 3° la présence de l'oxygène, c'est-à-dire une bonne aération des cultures. Nous ne pouvons insister davantage sur l'histoire de ces curieuses bactéries, car elle nous entraînerait tout à fait en dehors de notre sujet.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 14 septembre 1898.*

La séance est ouverte à 6 h. 1/4. — Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Présents : MM. Albert Scheurer, Eug. Grandmougin, Grosheintz, Cam. Schœn, Stamm, F. Weber, Weiss, Wild, Zubelen, Freyss; total : dix membres.

M. Albert Scheurer donne lecture d'une étude qu'il a faite en 1878, en collaboration avec M. M. Lévy, sur une cuve de vaporisage, dans laquelle la vapeur était admise par le haut.

L'idée d'introduire la vapeur dans les cuves de vaporisage par la partie supérieure de l'appareil appartient à M. Rosenstiehl.

Ce principe nouveau fut appliqué dès l'année 1878, avec succès, dans la maison Scheurer-Rott et Cie.

L'essai qui fait l'objet de la note soumise au comité porte sur la consommation de vapeur, sur la vérification des moyens de réglage et la régularité de marche de l'appareil, enfin sur une tentative de détermination directe du degré hygrométrique du fluide confiné dans la cuve.

Le Comité demande l'impression de ce travail au Bulletin.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures.

Séance du 12 octobre 1898.

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Delaharpe, Frey, Grandmougin, Grosheintz, Jeanmaire, Nœlting, Oscar Schmerber, Henri Schmid, Weiss, Wild, Freyss; total : douze membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Cedila. — Cette demande de prix, examinée en séance du Comité le 13 juillet 1898, ne répond pas aux conventions visées du prix; le Comité décide le dépôt de ce travail aux archives.

Encre indelebile. — M. Jaquet est désigné par le comité pour vérifier les propriétés de l'encre indélébile de MM. Cooper, Dennison et Walkden.

Revue générale des matières colorantes. — Une lettre de M. Lefèvre informe la Société industrielle de Mulhouse d'un projet de publication *in extenso* de tous les brevets français concernant les matières colorantes et leurs applications. Cette publication mensuelle comprend deux classes : *Matières colorantes* et *Teinture et impression*, auxquelles on pourra s'abonner séparément au prix de 125 fr. pour la première et 175 fr. pour la seconde. Le Comité demande à la Société l'abonnement à la seconde classe de cette publication.

Cay-dâi, succédané de cachou. — Une lettre de M. Paul Doumer, adressée à la Chambre de commerce de Rouen, fait connaître que M. Canavaggio, de Thu-duc (Cochinchine), s'occupe avec succès de la culture de cette plante et engage les industriels à s'adresser à lui pour plus amples renseignements.

Dosage de l'indigotine fixée sur tissu. — M. Albert Scheurer présente une note décrivant un nouveau moyen colorimétrique de dosage de l'indigotine fixée sur tissu. Ce procédé repose sur la dissolution du tissu bleu cuvé dans l'acide sulfurique à 53° B. et à froid. La dissolution de la cellulose dans l'acide sulfurique à 53° B. le colore extrêmement peu et reste plusieurs jours dans le même état. Le Comité demande l'impression de cette note au Bulletin.

Méthode actinométrique pour déterminer la solidité des couleurs à la lumière. — M. le secrétaire donne lecture d'un travail très étendu de M. Dosne sur une méthode actinométrique pour déterminer la solidité des couleurs à la lumière.

Le Comité renvoie l'examen de ce mémoire à MM. Albert Scheurer, Cam. Schœn et Eug. Wild.

Crépage de la laine. — Pli cacheté n° 993 de M. Eug. Grandmougin, déposé par MM. Frères Koechlin le 30 juillet 1897. Ce genre de crépage, destiné à produire des bouillonnés, consiste à imprimer sur laine une solution concentrée de sel d'étain.

Mercerisage de coton par impression de chlorure de zinc. — Pli cacheté n° 1000 de M. Eug. Grandmougin, déposé par MM. Frères Koechlin le 30 octobre 1897. Ce pli mentionne que l'auteur a obtenu au moyen du chlorure de zinc les mêmes effets que ceux obtenus jusqu'alors au moyen de soude caustique.

Crépage de tissus de laine par impression de chlorure de zinc. — Pli cacheté n° 1001 de M. Eug. Grandmougin, déposé par MM. Frères Koechlin le 30 octobre 1897.

Le procédé indiqué pour le crépage du coton dans le pli précédent s'applique aussi bien à la laine; le retrait se produit pendant la suspension à l'étendage, plus rapidement par un court vaporisage. Ce pli renferme quelques observations sur le crépage de

la soie et des tissus mélangés dans lesquels l'impression de chlorure de zinc permet de dissoudre la soie.

L'ouverture de ces trois plis a été demandée par MM. Frères Kœchlin à la suite de la publication d'un brevet, pris récemment par M. Siefert, sur un procédé identique de crèpage de la laine par le chlorure de zinc. Le Comité demande l'impression de ces trois plis cachetés au Bulletin.

Nouveau traité sur la soie. — MM. Benjamin Bauer et Henri Schmid ont examiné l'ouvrage de M. Henri Silbermann, *Die Seide, ihre Geschichte, Gewinnung und Verarbeitung.* Cette publication répond entièrement aux exigences modernes et présente sous tous les rapports un grand intérêt. Les rapporteurs proposent de décerner à l'auteur une médaille d'argent à titre de récompense. Le Comité demande à la Société d'approuver ces conclusions.

Échantillons de teinture sur mordants métalliques. — M. Nœlting présente des échantillons de teinture d'un grand nombre de matières colorantes sur mordants métalliques; ce travail a été exécuté par M. Gandourine.

Nomination de nouveaux membres. — Sur la proposition de M. Nœlting, le Comité demande de s'adjoindre MM. Oswald et B. Bauer.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures 1/4.

ROUEN. — *Séance du 12 août 1898.*

La séance est ouverte à 5 h. 1/2.

Sont présents : MM. Baumann, Buguet, Courtonne, André Dubosc, Faure-Biguet, Hoffmann, Kien, René Kœchlin, Piequet.

Absents et excusés : MM. J. Reber, Blondel, Lailler père.

Un ouvrage de M. Gros-Renaud, *Des mordants en teinture et en impression*, est soumis à l'appréciation du Comité, avec une lettre de l'auteur demandant à concourir éventuellement à un des prix du programme; une commission est nommée pour examiner l'ouvrage de M. Gros-Renaud et la suite à donner à sa demande.

Le journal *la Revue de l'acétylène* demande l'échange avec notre Bulletin; le numéro spécimen annoncé n'étant pas parvenu à la Société industrielle, aucune décision ne peut être prise.

Lecture est donnée d'une lettre du président du *Congrès international de ventilation, d'humidification et d'hygiène des ateliers de filature et de tissage*, demandant le concours des Comités de chimie et d'hygiène pour l'étude des produits gazeux et autres qui peuvent vicier l'air des ateliers. Le Comité de chimie se mettra volontiers en relation avec le bureau du Congrès pour cette étude, et décide de se réunir avec le Comité d'hygiène le 19 août.

La séance est levée à 6 h. 3/4.

Séance du 9 septembre 1898.

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. Baumann, Benner, Blondel, André Dubosc, Faure-Biguet, Gascard père, Kien, René Kœchlin, Kohn, Lailler père, Lancesseur, G.-A. Le Roy, Piequet, Witz.

Absent et excusé : M. L. Monet.

Le bureau de la Société communique au Comité des brochures envoyées par M. le ministre de l'instruction publique, relatives au Congrès des Sociétés savantes qui doit se tenir à Toulouse en 1899. Des exemplaires de ces brochures sont mis à la disposition des membres du Comité.

La Revue de l'acétylène, dont il a été fait mention à la précédente séance, est parvenue à la Société, et remise à M. G.-A. Le Roy pour être examinée en vue de la suite à donner à la demande qui a été faite.

M. Piequet rend compte de la réunion qui a eu lieu entre le bureau du Congrès international d'hygiène industrielle et les Comités de chimie et d'hygiène, le 19 août dernier.

Il expose au Comité une modification qu'il a apportée au procédé connu de dosage de l'acide carbonique de l'air par l'hydrate de baryte. En faisant intervenir dans l'opération une réaction colorée, ce dosage est rendu très simple et peut être pratiqué par tout ouvrier intelligent. Un aspirateur-compteur permet de constater le volume d'air nécessaire pour saturer une quantité donnée d'hydrate de baryte : la saturation est indiquée soit par la décoloration du liquide lorsqu'on emploie comme témoin la phtaléine de phénol, soit par sa coloration lorsque l'on fait usage de bleu de rosaniline. Ce procédé ainsi modifié peut se prêter à plusieurs genres de recherches et présente une exactitude suffisante pour celles auxquelles il est destiné. Il permet en même temps de doser, par un simple calcul basé sur les moyennes admises, l'oxyde de carbone et les toxines, produits plus dangereux que l'acide carbonique, mais beaucoup plus difficiles à doser isolément.

Une lettre de la Chambre d'agriculture de Pondichéry à la Chambre de commerce de Rouen, dont la copie est communiquée à notre Société, signale un produit peu connu en France, l'écorce de *Casmarina*, qui paraît susceptible de recevoir d'intéressantes applications en teinture, et même en thérapeutique.

Le Comité de chimie est tout disposé à entreprendre l'étude des produits de ce genre provenant de nos colonies, et prie le bureau de la Société de vouloir bien demander, soit directement, soit par l'intermédiaire de la Chambre de commerce, l'envoi d'une certaine quantité d'écorce de *Casmarina* que plusieurs membres du Comité s'offrent à examiner. Il sera utile aussi de faire remarquer aux producteurs que si l'écorce brute est suffisante pour faire des essais préliminaires, il serait du plus haut intérêt d'entreprendre sur les lieux mêmes la préparation de l'extrait sec, dont le transport serait beaucoup plus facile et moins onéreux.

La commission chargée d'examiner la demande de M. Hérubel (installation d'une industrie nouvelle) rend compte de la visite qu'elle a faite à l'usine de notre concitoyen et déposera son rapport à une prochaine séance.

Le Comité s'occupe de la question de l'enseignement de la chimie industrielle. Il charge la commission précédemment nommée d'entreprendre les démarches nécessaires auprès de la municipalité pour faire aboutir les projets développés. M. Baumann, sur la demande du Comité, veut bien servir d'intermédiaire entre la Société industrielle et l'adjoint, son collègue, chargé de l'enseignement.

M. André Dubosc présente une série d'échantillons de coton artificiel, écru, blanc et coloré en toutes nuances, obtenu par dissolution de la cellulose (pâte de bois) dans l'ammoniure de cuivre. Les fils et tissus préparés par ce procédé nouveau intéressent vivement le Comité, et feront l'objet d'un travail

complet que notre collègue donnera en même temps que celui qu'il a en préparation sur la soie artificielle.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX

TEINTURE ET IMPRESSION

COULEURS DE BENZIDINE. — Emploi en impression, par M. le Dr G. STEIN (Extrait de la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 897). — Après avoir débuté dans la teinture grâce à leur précieuse propriété de se fixer directement sur le coton, les couleurs de benzidine ont trouvé de nombreuses applications en impression.

Beaucoup d'entre elles sont utilisées pour la production de fonds clairs sur tissus de coton : dans ce but on imprime en premier lieu en petits dessins avec du noir d'aniline, du rouge d'alizarine, des couleurs basiques d'aniline, etc., puis on passe le coton ainsi imprimé dans une solution aqueuse d'une couleur de benzidine ; on obtient par un seul passage une teinture complète du fond. Il faut remarquer que les couleurs de benzidine influencent très peu les autres matières colorantes fixées par impression. La propriété qu'elles ont de teindre directement le coton en bain de savon les rend moins aptes à l'impression directe sur tissu de coton que les matières colorantes pour mordants telles que l'alizarine, la gallocyanine, les couleurs pour chrome, etc., mais elles se sont cependant introduites dans la fabrication de quelques articles qui ne demandent pas une grande résistance au lavage.

On imprime simplement les couleurs de benzidine avec de l'amidon, on sèche et on vaporise : en ajoutant de l'eau d'albumine ou, pour certaines couleurs, de l'acétate de chrome, on arrive à une plus grande résistance au lavage (1) (échantillons nos 78 et 79).

Les couleurs de benzidine constituant en une certaine mesure des mordants pour les couleurs basiques, on peut non seulement aviver avec ces dernières les tissus de coton teints avec les premières, mais encore surimprimer avec les couleurs basiques et obtenir par vaporisage subséquent une certaine solidité. On peut également surimprimer avec les couleurs bronze les tissus de coton teints avec les couleurs de benzidine, de manière à obtenir, avec addition de vernis ou d'albumine, les tons or, aluminium, vert, etc. Les couleurs de benzidine, qui sont pour la plupart des matières colorantes disazoïques, peuvent être facilement rongées : on emploie à cet effet les sels de protoxyde d'étain, tels que l'acétate, le chlorure stanneux, le tartrate d'étain, etc. Ces sels sont préférables au zinc en poudre et bisulfate de sodium qui encrassent facilement les rouleaux ; cependant le zinc a l'avantage de ronger plus blanc que les sels d'étain. Enfin on peut aussi ronger la plupart des couleurs de benzidine au moyen des oxydants tels que le ferricyanure de potassium, le chlorate de sodium, etc., mais cette méthode, plus difficile pour ronger en blanc, se prête mieux à l'impression des articles polychromes. Un certain nombre cependant des matières colorantes rangées dans la classe des couleurs de benzidine résistent à ce traitement : tels sont le jaune de chloramine, l'orangé de chloramine, la chrysophénine, la géranine, l'orange Congo, etc. On peut combiner celles-ci avec les laques chromées de couleurs d'alizarine qui, elles, peuvent être rongées au moyen des oxydants pour obtenir l'article polychrome.

L'invention de Mercer, c'est-à-dire le traitement du coton au moyen de la lessive de soude concentrée, a été utilisée dans l'impression pour obtenir des effets de relief ; après la découverte des couleurs de benzidine, cet article a pris un certain caractère, car beaucoup d'entre elles résistent bien à l'action des alcalis, comme par exemple le bleu benzo-brillant, le violet azoïque, la géranine, etc. On imprime ces colorants en mélangeant avec de la lessive de soude et un épaississant, on sèche et on lave, ou bien on fait passer dans la lessive de soude les tissus imprimés en couleurs de benzidine avec une solution de gomme, ou enfin on traite de la même manière les tissus teints avec des colorants de benzidine et imprimés avec de l'eau de gomme. Lorsqu'on imprime avec le benzo-violet, le brun benzo pour chrome, le noir direct foncé, etc., des tissus de coton mercerisés par places avec la lessive de soude, ces matières colorantes se fixent plus abondamment sur les parties mercerisées que sur le fond ; on obtient, en utilisant cette propriété, des effets intéressants qu'on peut varier de diverses manières.

Les couleurs de benzidine ont trouvé un assez grand emploi dans la teinture de la mi-laine (laine et coton) en bain neutre pour l'article enlevage en impression ; on peut à ce sujet les diviser en quatre classes :

1° Matières colorantes se fixant d'une manière égale sur le coton et sur la laine. Cette classe renferme les benzo-purpurines 4 B et 10 B, le benzo-orange R, le benzo-vert G, les benzo-azurines 3 G et G, les benzo-bleus 2 B, 3 B, BX, RW, les benzo-bruns pour chrome B, G, R, 3 R, les noirs bleus directs B et V, les noirs foncés directs G, R, etc.

2° Colorants teignant la laine d'une manière plus intense, mais à peu près de la même nuance que le coton, comme la géranine brillante 3 B, les chrysamines G et R, le benzo-vert foncé, le rouge bleu diazoïque, la Congo-rubine, etc.

3° Matières colorantes se fixant sur le coton d'une manière plus intense, mais avec à peu près la même nuance que sur la laine. Cette classe comprend l'orange-chloramine, la curcumine S, l'azurine brillante B, le noir bleu-benzo pour chrome B, le noir diazoïque BHN.

4° Colorants teignant le coton et la laine en nuances franchement différentes comme le benzo-olive, les benzo-noirs-bleus G et R, le benzo-brun NBR, etc.

On peut nuancer la laine en employant diverses matières colorantes pour laine susceptibles d'être rongées, comme l'écarlate de cochenille PS, l'écarlate de crocéine 3 B, le jaune indien G, la sulfonecyanine, le noir sulfone, le bleu noir sulfone, etc. Les tissus mi-laine, teints avec les couleurs de benzidine, sont ensuite imprimés avec du sel d'étain et des matières colorantes basiques non susceptibles d'être rongées, puis vaporisés. Si l'on introduit dans la confection du tissu mi-laine du coton mercerisé à la place du coton ordinaire, on obtient de jolis effets.

La teinture de la mi-soie, en vue de l'article rongé, emploie aussi avec avantage les couleurs de

(1) Les échantillons nos 84 et 85 ont été obtenus en plaquant avec la couleur suivante : 400 gr. dextrine, 60 gr. sénégaline, 200 gr. sulfocyanure d'ammoniaque, 5 gr. soude calcinée, 10 litres d'eau et *benzo-purpurine* pour le no 84, et *bleu choli* pour le no 85.

benzidine, que l'on peut de nouveau diviser pour cet usage en quatre classes :

1° Colorants se fixant d'une manière égale sur la soie et sur le coton : benzo-purpurine 4 B, géranine G, rosazurines B et G, chrysamines G et B, benzo-vert foncé, Congo-corinthe, etc.

2° Matières colorantes teignant seulement le coton et laissant la soie à peu près blanche : orange-chloramine G, noir bleu-benzo G, benzo-bleu 2 B, 3 B, noir bleu benzo pour chrome B.

3° Couleurs se fixant mieux sur le coton que sur la soie : benzo-vert G, benzo-bleu RW, benzo-bleu indigo, etc.

4° Couleurs teignant la soie en une autre nuance que le coton : bleu azoïque, benzo-azurine, violet azoïque, benzo-brun B, benzo-brun pour chrome B, G, X, etc.

Les tissus laine et soie peuvent aussi être teints avec les couleurs de benzidine comme le benzo-brun pour chrome B, G, le Congo-orange B, la chrysophénine, etc., puis imprimés en article enlevage.

Telles sont les branches principales de l'impression où se sont introduites peu à peu depuis 15 ans les matières colorantes de benzidine.

F. R.

VAPORISAGE DES TISSUS

Brevet Giesler et Dabert. — Déclaration de M. Albert Scheurer.

Je déclare avoir reçu, très antérieurement au 18 juin 1897, qui est la date de demande du brevet français n° 268242, la visite de M. Giesler qui m'avait fait demander la permission de venir me parler d'une question de vaporisage.

Ce monsieur vint me trouver et me soumit un article sur laine d'un traitement des plus délicats ; il s'enquit du moyen de vaporiser ce genre qui offrait de grandes difficultés. Je lui répondis qu'il n'existait pas, à ma connaissance, dans les fabriques d'indienne, de système industriel assez parfait pour réussir couramment cet article avec une proportion de deuxième choix normale. Je me mis cependant à sa disposition pour lui fournir quelques renseignements et lui fis voir un appareil en tôle revêtu d'une enveloppe isolante et dans lequel la vapeur entrait par le haut et s'évacuait par le bas. J'appelai son attention sur l'économie générale de ce système et sur les avantages de ce mode de fonctionnement, que je l'engageai à appliquer dans tous les cas. Je lis ressortir les irrégularités qui se produisent dans la marchandise que l'on vaporise, comme l'on dit, en sacs, et exprimai l'idée que son article demandait un vaporisage au large, c'est-à-dire la suspension libre du tissu dans l'atmosphère de vapeur. Je lui fis voir, ensuite, le système ancien du vaporisage *au cadre*, qui consiste à suspendre, aux branches d'un cadre octogonal et munies de crochets doubles la pièce à vaporiser.

Dans ce système, le doublier et la pièce sont suspendus verticalement et maintenus tendus à la partie supérieure par l'accrochage, tandis que, vers le bas, la lisière inférieure n'étant pas maintenue, la marchandise se rapproche de l'axe virtuel du cadre et prend, dans son ensemble, la forme d'un tronc de cône renversé et cannelé. Ce système donne lieu à des contacts irréguliers et nécessite, de plus, un deuxième vaporisage pour lequel il est d'usage de placer en haut la lisière qui, dans la première opération, occupait la partie inférieure. Mon avis fut que ce procédé ne conviendrait pas pour la réalisation du but visé.

Je rapportai ensuite à M. Giesler des expériences que j'avais entreprises quelque temps auparavant pour arriver à un résultat plus parfait au moyen non pas d'un cadre, mais d'un *champagne* qui avait servi, jadis, à la teinture en bleu d'indigo. Je dus lui expliquer comment était fait un champagne et par quel mécanisme cet appareil permettait de tendre, après accrochage, la pièce dont il était garni. Je lui indiquai que, dans mes essais, pour mettre à l'abri des coulages et des trous que produisent les crochets, la pièce reposait sur un doublier qui seul se trouvait accroché par ses deux lisières, et spécifiai que les expériences avaient eu lieu dans la cuve qui admettait la vapeur par le haut, et cela dans le but de réunir les meilleures conditions de régularité.

Il me demanda si j'avais essayé de placer le champagne horizontalement ; je lui répondis que dans mes essais la pièce avait été suspendue verticalement, mais que si on (lui) donnait au champagne une position horizontale, il serait indispensable de le faire tourner pendant l'opération, et j'insistai sur l'importance de cette nécessité. — Nous discutâmes ensuite les avantages et les désavantages de chacune de ces deux manières au point de vue des taches d'eau.

Depuis cette époque, je n'ai pas revu M. Giesler, qui, cependant, a fait demander indirectement, par un autre constructeur, l'autorisation de revoir nos installations.

Ce n'est qu'à la fin d'août que j'ai eu connaissance des brevets qu'il a pris en France et en Angleterre et que j'ai résumé, pour les présenter au Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, dans sa séance du 14 septembre dernier, les essais faits en 1878 sur une cuve admettant la vapeur par le haut. Tel est ma déclaration.

ALBERT SCHEURER.

Je joins à cette lettre le texte du brevet français de M. Giesler, qui ne manquera pas d'édifier vos lecteurs.

Note. — Le vaporisage qui fonctionne chez nous depuis vingt ans, avec entrée de vapeur

par en haut, a été vu en usage dans la maison Scheurer, Lauth et Cie par tous les chimistes qui ont visité la fabrique depuis nombre d'années. Tel M. Jeanmaire, qui a appliqué ce même système dans la maison Frères Kœchlin depuis longtemps et avec succès.

PROCÉDÉ POUR OBTENIR UN FIXAGE-VAPEUR RÉGULIER SUR LES PIÈCES OU TISSUS IMPRIMÉS

Brevet français n° 268242 du 18 juin 1897.)

Par H. GIESLER et DABERT.

Notre nouveau procédé intéresse tous les genres de tissus, mais particulièrement les tissus de laine. Pour ce qui concerne ces derniers, on les vaporise généralement de la manière suivante :

On enroule le tissu imprimé avec une toile très claire qui sert à garantir le tissu des réimpressions; la pièce ainsi enveloppée est suspendue verticalement dans la cuve à vaporisage. On recouvre ladite cuve d'un couvercle et on introduit la vapeur dans le bas. En opérant de cette façon, les pièces et surtout les pièces larges sont toujours irrégulièrement fixées et les lisières du haut sont toujours plus foncées. Pour arriver à un résultat passable, on est obligé de vaporiser deux fois en renversant les lisières ; naturellement la vapeur qui s'échappe au bas de la cuve préfère passer là où elle ne rencontre pas d'obstacles, il se forme des chemins, des courants; d'où les irrégularités indiquées ci-dessus. Nous écartons tous ces inconvénients en opérant comme suit :

Nous plaçons deux cadres mobiles étoiles, dont les rayons sont garnis de pointes aux extrémités d'un axe, dans le genre que représente le croquis ci-dessous.

On épingle les tissus directement sur ces pointes par ses lisières ou bien d'abord un doublier, puis on enroule dans ce dernier cas le tissu sur le doublier épinglé. Ceci fait, on écarte les cadres pour tendre la pièce ou le doublier garni de la pièce, et on place le tambour formé par le tissu, horizontalement, dans une cuve fermée.

Nous introduisons ensuite la vapeur par le haut, avec une ouverture d'échappement par le bas; durant toute l'opération, le tambour porteur de la pièce possède un mouvement de rotation plus ou moins rapide. La vapeur déplace l'air par couches régulières et agit régulièrement sur le tissu et nous évitons ainsi tous les courants.

En résumé, nous revendiquons le procédé nouveau de vaporisage pour tissus imprimés, que nous venons de décrire et qui se caractérise par la combinaison de :

1° Entrée de la vapeur par le haut de la cuve de vaporisage;

2° Par la tension horizontale dans la cuve du tissu épinglé sur notre tambour avec ou sans doublier, lequel tambour est animé d'un mouvement de rotation durant l'opération ;

3° Et, lorsqu'il s'agit de pièces grande laize, l'emploi comme doublier des pièces dont le milieu, c'est-à-dire la partie parallèle aux lisières, est plus à jour que les côtés de lisières. Ceci pour faciliter l'entrée de la vapeur jusqu'au centre de la pièce.

Au moyen de ces trois facteurs, j'obtiens un vaporisage régulier parfait.

CORRESPONDANCE

Illzach, le 13 octobre 1898.

Monsieur le Directeur,

Dans le n° 22 de votre estimée *Revue* (p. 384), M. Arthur Kœchlin publie une note : « Procédé d'impression pour imiter les articles tissés », dans laquelle il dit que ce procédé en question est venu d'Angleterre. C'est juste. Mais pour rendre hommage à l'inventeur, généralement ignoré, de cette innovation aussi ingénieuse qu'originale, permettez-moi de vous le signaler : c'est M. James Blair, manager chez R. Dalglisch Falconer et Cie Limited à Lennoxtown (Écosse).

Espérant, Monsieur le Directeur, que vous voudrez bien consacrer quelques lignes pour cette explication, je vous prie, etc.

FERD. OSWALD.

Ancien chimiste de la même maison.

Monsieur le Directeur,

Dans leur lettre du 13 août, publiée dans le numéro de votre *Revue*, p. 400 22, MM. Kalle et Cie vous écrivent qu'ils ne vendent pas le bleu Sedan, et ils admettent que dans mon article du mois d'août (*R. G. M. C.*, p. 298), j'ai confondu leur *bleu Sedan* avec leur *bleu diazine*.

Il n'en est rien et je tiens à constater que :

1° Le prix courant de MM. Kalle et Cie mentionne trois marques différentes de bleu Sedan : B, R et RR ;

2° J'ai en main une note constatant la vente décembre 1897) d'une certaine quantité de bleu Sedan ;

3° Loin d'avoir confondu le bleu Sedan avec le bleu diazine, je persiste à dire que l'analogie entre le bleu Sedan et le bleu pour coton 2R est telle que les réactions chimiques de ces deux produits sont identiques, celles du bleu diazine étant toutes différentes; cela n'est pas étonnant, puisque le bleu Sedan appartient à la classe des oxazines, tandis que le bleu diazine rentre dans la catégorie des colorants safranine-azoïques.

Recevez, etc. A. B.

ERRATA

Page 391, 23e ligne, au lieu de Zidoll, lire : Lidoll ; 44e ligne, au lieu de N^2O^5, lire : N^2O^4.

Page 392, 26e ligne, au lieu de Zidoff, lire : Lidoff ; 39e ligne, au lieu de Marzowmikoff, lire : Markownikoff.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

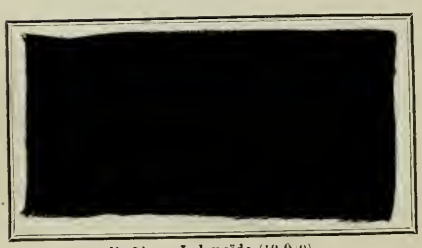
Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

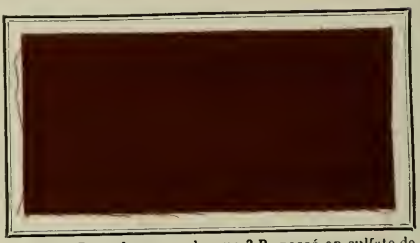
N° 23. Tome II. 1er Novembre 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XII.

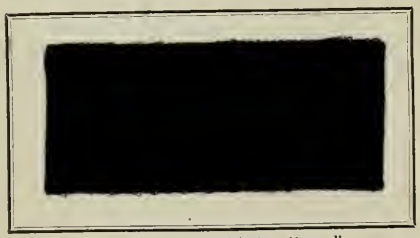
N° 73. — Soie teinte avec le pigment secrété par le *Bacillus prodigiosus.*



N° 74. — **Lakmoïde** (10 0/0).



N° 77. — **Benzobrun au chrome 3 R.** passé en sulfate de cuivre (2 0/0) et bichromate de potasse (2 0/0) (*Bayer*).



N° 75. — **Lakmoïde** (10 0/0) et acétate d'ammoniaque (10 0/0).

N° 78. — **Noir nouveau pour impression N R** avec **Pourpre de Hesse N extra** (4 gr.) et **Benzopurpurine 10 B** (4 gr.) (*Leonhardt*).

N° 76. — **Lakmoïde** (10 0/0), acétate d'ammoniaque (10 0/0) et bichromate de soude (3 0/0).

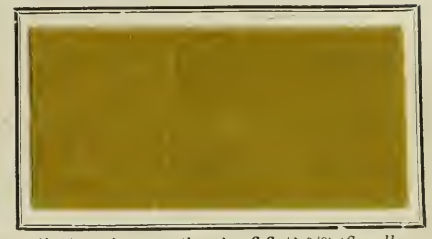
N° 79. — **Noir nouveau pour impression N R** avec **Bleu Eboli B** (16 gr.) (*Leonhardt*).

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

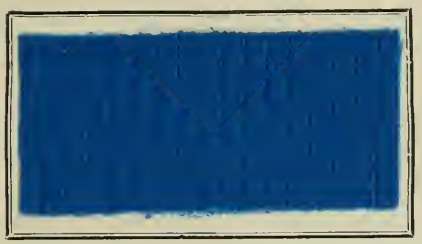
N° 23. Tome II. 1er Novembre 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XIII.

N° 80. — **Nouveau bleu patenté B.** (1 0/0) (*Bayer*).



N° 84. — **Jaune anthracène G.G.** (2 0/0) (*Cassella et Man. Lyon*).



N° 81. — **Nouveau bleu patenté 4 B.** (1 0/0) (*Bayer*).

N° 85. — **Jaune anthracène G.** (1.5 0/0) (*Cassella et Man. Lyon*).

N° 82. — **Bleu lazuline R.** (1 0/0) (*Bayer*).

N° 86. — **Jaune anthracène R.** (1.5 0/0) (*Cassella et Man. Lyon*).

N° 83. — **Bleu-Tolède V.** (*Leonhardt.*)

N° 87. — **Benzobrunnitrol 5 G.** (*Bayer*).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

2e Année — N° 24. — Tome II — 1er décembre 1898

LA CELLULOSE

ÉTUDE DE LA CELLULOSE AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET DE SES RAPPORTS AVEC L'HISTOIRE NATURELLE ET LES USAGES INDUSTRIELS

Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.

INTRODUCTION

L'objet de ce travail sur un sujet aussi vaste est de réunir les travaux épars des divers investigateurs, plus spécialement ceux des quinze dernières années. Ces récentes recherches ont augmenté et élargi considérablement le sujet par l'application de nouvelles méthodes expérimentales et des généralisations théoriques. En passant en revue l'état actuel de la *Chimie de la cellulose*, nous choisirons la forme d'une monographie plutôt que celle d'un manuel. La « cellulose », en effet, n'a pas encore une place bien définie dans la chimie organique. Quand nous citerons des recherches originales, nous insisterons et ferons ressortir, de temps en temps, les points faibles dans la déduction de conclusions théoriques.

Nous profiterons de ces occasions pour nous permettre quelques suggestions pouvant donner lieu à de nouvelles recherches que notre désir est de stimuler.

Dans les parties techniques du sujet, nous essayerons de nous placer au point de vue scientifique plutôt que de discuter les détails des procédés.

La cellulose type et le groupe de la cellulose (1).

La *cellulose*, qui constitue le principal élément des tissus des plantes, est, pour ainsi dire, la base fondamentale du monde végétal. La plante ordinaire à fleurs possède une structure complexe, et ses différentes parties sont aussi complexes, c'est-à-dire sont formées de cellules. Ces cellules présentent une variété de forme infinie et les différences qui les distinguent dépendent nécessairement de la variété de leurs fonctions. La cellule croissante est naturellement nitrogénée, ses fonctions vitales dépendant de son contenu protoplasmique. Cependant, nous n'avons à nous occuper que de la cellule, et moins de son contenu, qu'il soit « organique » — c'est-à-dire se rapporte à l'assimilation ou aux autres fonctions vitales de la cellule — ou qu'il soit formé de produits secondaires de métabolisme sécrétés ou rejetés par le courant principal des matières qui se transforment en organes essentiels de la plante.

Nous n'avons donc à nous occuper que de l'enveloppe, de la paroi de la cellule ; c'est la substance chimique à laquelle on donne le nom de *cellulose*. Comme on peut s'y attendre, il y a de nombreuses variétés de cellulose, et ce terme doit être considéré comme indiquant tout un groupe chimique. Les celluloses, considérées comme un groupe, présentent les caractéristiques suivantes : ce sont des substances incolores, insolubles dans tous les dissolvants simples, qui résistent généralement, mais d'une façon variable, à l'oxydation et à l'hydrolyse ; ces substances ne sont pas nitrogénées et possèdent la constitution empirique caractéristique des *hydrates de carbone* $C^nH^{2m}O^m$. Elles réagissent comme des composés « saturés ». Leur formule empirique et leurs relations avec les hydrates de carbone de poids moléculaire inférieur indiquent que les atomes de C y sont réunis par de « simples liaisons ». Il faut remarquer ici que les celluloses types ne se trouvent pas dans la plante à l'état « pur », mais mêlées ou combinées intimement avec d'autres composés ou groupes de composés qui se distinguent par

(1) On désigne souvent le groupe de la cellulose par le seul mot « cellulose ».

leur grande facilité à réagir : ils s'hydrolysent par les alcalis (composés pectiques), s'oxydent facilement matières colorantes, et sont attaqués par les halogènes.

Ces derniers composés comprennent le groupe important des celluloses ligneuses ou lignocelluloses (bois), qui se distinguent par la présence de groupes céto-hexènes combinés à la cellulose, et par suite ils s'unissent directement avec les halogènes. Ce qui précède suffit pour indiquer les principes sur lesquels repose la méthode générale adoptée dans les laboratoires pour isoler la cellulose d'une substance végétale brute ; cette méthode consiste dans : 1° une hydrolyse par un alcali ; le tissu ou la fibre sont placés dans une solution bouillante d'un alcali hydraté (1 à 2 % de NaOH) et, après lavage, 2° une exposition à l'action d'un halogène : chlore gazeux ou eau de brome à la température ordinaire ; et 3° une seconde hydrolyse alcaline, dans une solution alcaline bouillante de sulfite, carbonate ou hydrate de soude, pour terminer la décomposition et dissoudre les produits formés dans le traitement précédent aux dépens des constituants autres que la cellulose.

Dans le cas de substances difficiles à attaquer, comme les bois durs, il est quelquefois nécessaire de faire agir à nouveau les halogènes. Après ce traitement suivi d'un lavage parfait, on épuise la substance à l'alcool et à l'éther pour enlever les produits secondaires gras et résineux formés par l'oxydation.

La cellulose obtenue de cette façon avec les matières fibreuses brutes comme le coton, le lin, le chanvre, la ramie, est une substance blanche, qui se distingue par plus ou moins de brillant et de transparence et la structure caractéristique de la matière brute qu'elle a conservée ; son poids spécifique est 1,5 et elle se différencie des composés chimiques C.H.O par ses réactions négatives et sa difficulté d'entrer en combinaison.

Dans le court exposé qui va suivre de la chimie générale de la cellulose, la cellulose du coton est choisie comme type. Les différences que présentent les autres représentants du groupe seront notées plus loin.

La composition empirique de la cellulose pure est représentée par les nombres suivants :

C.....	44,2 %
H.....	6,3 —
O.....	49,5 —

composition qui répond à la formule $C^6H^{10}O^5$ (1). Les nombres précédents représentent la composition de la cellulose privée de cendres. Tous les tissus végétaux contiennent une proportion plus ou moins grande de composés minéraux dont une partie est retenue par la cellulose isolée comme nous venons de le décrire ou par l'un quelconque des procédés pratiqués en grand dans l'industrie. Les celluloses brûlent avec une flamme lumineuse tranquille, en laissant comme résidu des matières inorganiques sous la forme de cendres qui conservent plus ou moins la structure originale. La proportion moyenne de cendres pour le coton est 0,1-0,4 %. La composition des cendres doit varier selon la constitution et l'origine des différentes celluloses ; mais de telles relations sont encore trop obscures pour être discutées utilement.

Dans la préparation du papier à filtrer pour l'analyse quantitative, il est important d'éliminer les cendres autant que possible : on y arrive par des traitements à l'acide fluorhydrique ou d'autres acides. Le papier à filtrer *suédois* de bonne qualité contient 0,03 à 0,05 % de cendres et constitue la cellulose la plus pure que nous possédions. Le papier à filtrer bien connu de Schleicher et Schüll contient en moyenne 1/1000 de milligramme de cendres par centimètre carré ; ce résidu minime résiste à tout traitement. [Frésénius : *Zeitschr. Anal. Chem.*, 1883, 241.]

La silice (SiO^2) forme la moitié des cendres et l'union très intime de la silice et de la cellulose a fait penser que cette combinaison pouvait être d'ordre chimique.

Cependant, les expériences de Lange ont montré que l'existence de composés « organiques » du Si dans le squelette des plantes n'était pas évidente. [*B.*, 1878, 822.]

Cellulose et eau. Hydrates de cellulose.

Tous les tissus végétaux, séchés à l'air, retiennent une certaine quantité d'eau — *l'humidité hygroscopique*, comme on l'appelle — qui se dégage à 100° C., mais une exposition à l'air dans les conditions ordinaires suffit à la reconstituer.

La proportion moyenne de cette eau varie de 6 à 12 % pour les différentes celluloses ; et, pour chaque cellulose particulière, elle varie de 1 à 2 % en plus ou en moins de la moyenne, suivant les conditions atmosphériques, la température et la tension de la vapeur d'eau.

Les auteurs ont fait quelques expériences sur le « séchage » des celluloses dans un courant d'acide carbonique. L'eau hygroscopique (6-8 %) des celluloses fibreuses séchées à l'air est rapidement entraînée à 90°-100° C., et l'on remarque une nouvelle perte de poids (1 %) lorsqu'on élève la température à 180° C.

De 100 à 120° C., la perte est de 0,5 % ; au delà de 120° C., la perte est très lente et provient sans doute d'une décomposition. Les celluloses gélatineuses sous la forme de pellicules (voy. plus loin), séchées à 100° C., subissent aussi une perte de poids, qui devient beaucoup plus grande aux températures supérieures. Ainsi, dans une expérience, une pellicule séchée à l'air a perdu 8,6 % à 100° C., puis de nouveau 3,9 % à 160° C.

L'état actuel de la science ne permet plus de

(1) Voy., pour la discussion sur la composition empirique de la cellulose type (coton), un article de Franchimont, *Rec. Trav. chim.*, 1883, II, 241.

discuter si ce phénomène d'absorption et de conservation de l'eau est un phénomène d'ordre chimique ou physique ; il y a plutôt là une question de mots. Les points principaux à noter sont :

1° La propriété d'attirer l'eau est une propriété de la cellulose elle-même qui ne dépend nullement de sa forme. Les modifications amorphes des celluloses obtenues par dissolution et précipitation successives sont également hygroscopiques ;

2° Le phénomène est en relation définie avec la présence des groupes OH dans la molécule de la cellulose, car à mesure que ces groupes sont supprimés par combinaison (avec des radicaux négatifs pour former des éthers de cellulose), la propriété d'attirer l'eau décroît dans les nouveaux corps formés.

Les observations sur les celluloses nitrées dont la quantité d'eau hygroscopique est en proportion inverse du nombre des groupes nitrés de la molécule, montrent bien l'influence de ces groupes OH libres.

Des résultats obtenus par C. Beadle (*Chem. News*, 70), nous extrayons les nombres suivants :

Degré de nitration (hexanitrate = 100).	Eau hygroscopique.
75	1.84
47	3.44
35	5.54

Ces nitrates furent examinés à l'état fibreux et sous la forme amorphe obtenue par précipitation des solutions dans l'ac. nitrique : on trouve que l'état physique des nitrates est sans influence sur l'eau qu'ils absorbent et retiennent.

Il faut noter que quelques dérivés synthétiques prennent naissance sans modifier sensiblement la structure extérieure visible de la cellulose, ce qui montre encore que le phénomène d'hydratation est indépendant de cette structure ;

3° La façon dont la substance fibreuse se comporte au point de vue hygroscopique est un facteur important pour les propriétés de la fibre au filage ; elle agit aussi beaucoup sur la résistance du papier et des celluloses textiles.

4° Une étude du phénomène d'hydratation et de déshydratation des celluloses montre une continuité parfaite dans les séries des composés eau-cellulose ou hydrates de celluloses ; dans ces séries, l'eau hygroscopique d'une cellulose représente, le terme final. De plus, l'hydratation est d'ordre exothermique. Dans une note récente de Beadle et Dahl (*Chem. News*, **73**, 180), on trouvera des observations sur le dégagement de chaleur qui accompagne l'absorption de l'humidité atmosphérique par la cellulose.

La quantité d'eau que les celluloses absorbent dans une atmosphère saturée de vapeurs d'eau est nécessairement beaucoup plus grande que dans l'atmosphère ordinaire, partiellement saturée à la même température (H. Müller, *Pflanzenfaser*, p. 3).

L'humidité est un facteur important dans l'achat et la vente des substances fibreuses ainsi que dans les manipulations auxquelles elles sont soumises (filage et apprêt).

1° Dans une livraison estimée 100 fr. d'une matière fibreuse pour la pâte à papier ou demi-pâte, les variations dues à l'humidité ordinaire de l'atmosphère peuvent occasionner une différence de 1 à 2 fr. dans la valeur. Il est donc important d'avoir un type normal de comparaison. Dans le cas de la pâte de bois ou cellulose, qui fait l'objet d'un grand commerce, la coutume est de fixer la perte à 10 %, c'est-à-dire que 100 parties de pâte séchée à l'air donnent 90 p. séchées à 100° C.

Donc, si dans un essai quelconque on estime la proportion de pâte sèche par un nombre, on obtient la proportion de pâte normale séchée à l'air (10 % Aq) en ajoutant 1/9 de ce nombre à la proportion de pâte sèche.

2° Le *filage du coton* doit s'effectuer dans des conditions soigneusement réglées de température et d'humidité atmosphérique auxquelles on est arrivé à la suite de nombreuses observations et expériences. Le coton brut n'est cependant pas une cellulose pure et les propriétés de la fibre au filage sont, en partie, dues aux substances associées à la cellulose, à l'état de mélange ou de combinaison.

Il n'est pas douteux, cependant, que les propriétés physiques de la cellulose sont largement modifiées par son eau hygroscopique ; et les meilleurs arrangements des fibres terminées sur le métier à filer, surtout en ce qui concerne le tirage et le tordage, dépendent beaucoup du maintien d'une hydratation « optimum » de la cellulose.

3° *Apprêts des textiles et du papier.* — L'apprêt des tissus textiles et des papiers est très varié. Les dernières opérations concernent la surface et consistent en traitements mécaniques : beetlage, satinage, calandrage et glaçage (textiles et papiers).

L'état d'humidité de la fibre influe considérablement sur l'apprêt. La condition de la fibre dépend de la méthode de séchage (séchage à l'air ou à chaud) et de la quantité d'humidité présente dans la fibre quand elle est soumise aux traitements mécaniques. Ces différentes actions ont lieu d'une manière un peu obscure. Il serait intéressant d'étudier attentivement le phénomène d'hydratation des celluloses, d'observer toutes les conditions qui le modifient, et les changements qui accompagnent la perte ou l'absorption de l'eau.

Après un examen superficiel du règne végétal, il est évident que les celluloses naissent sous une forme gélatineuse, c'est-à-dire dans un état d'hydratation extrême. On obtient des hydrates identiques, lorsque l'on précipite la cellulose de ses dissolutions dans les divers solvants que nous décrirons plus loin. Ces hydrates diffèrent, à certains égards, des celluloses anhydres ou déshydratées : ils se dissolvent dans l'acide nitrique concentré et dans les solutions d'hydrates alcalins de concentration moyenne ; ils sont aussi plus facilement attaqués (hydrolysés) par les acides et les alcalis dilués à l'ébullition. Il est nécessaire de tenir compte de ces détails dans la détermination de la cellulose dans les tissus fraîchement coupés. Une déshydratation préalable à l'air ou une longue im-

mersion dans l'alcool donne à la cellulose une résistance plus grande aux agents hydrolysants, ce qui a pour effet d'augmenter la proportion de cellulose qui résiste aux traitements décrits plus haut, et nécessaires pour éliminer les éléments étrangers à la cellulose.

Quelques points importants de ce phénomène sont traités dans un article sur *l'Hydratation de la cellulose* (*J. Soc. Chem. Ind.*, 4).

Dans une recherche sur les celluloses des plantes à fourrage, les auteurs ont montré que par une déshydratation artificielle préliminaire — par immersion prolongée dans l'alcool — on augmentait considérablement la quantité de cellulose isolée par le procédé ordinaire d'hydrolyse alcaline et d'oxydation.

Les nombres suivants obtenus sur une récolte d'avoine peuvent être donnés comme typiques.

Pour 100 de cellulose isolée.

	(a). Directement.	(b). Après déshydratation alcoolique.	Différence.
Feuilles....	28,2	35,4	7,2
Tiges.....	29,5	34,5	5,0

Il est bien connu que, pendant la maturation, les tissus végétaux perdent de l'eau, et cette observation démontre que, pendant leur croissance, les plantes contiennent des modifications hydratées de cellulose qui se convertissent en formes plus résistantes par simple déshydratation. D'un autre côté, il faut reconnaître que la ligne de démarcation de la cellulose doit être choisie d'une manière arbitraire. Et on définira comme tels, les produits résiduels de traitements d'une certaine intensité qui sont des individus chimiques dans le strict sens du terme.

Les hydrates de cellulose réagissent généralement avec l'iode en solution aqueuse pour donner une coloration bleu indigo. Elles présentent ainsi une « affinité » croissante pour les matières colorantes qui teignent directement la cellulose.

Cependant, on ne peut découvrir de distinction dans toutes leurs propriétés essentielles, entre les celluloses et leurs modifications hydratées.

Solutions de cellulose.

La cellulose est insoluble dans tous les dissolvants simples, y compris l'eau. Cependant, en présence de certains composés métalliques, elle se combine rapidement avec l'eau pour former les hydrates gélatineux que nous venons de décrire et qui finalement se dissolvent dans l'eau. Parmi ces dissolvants de la cellulose, les plus simples sont :

1° *Le chlorure de zinc en solution aqueuse concentrée* (40 % $ZnCl^2$). Pour effectuer la dissolution, il faut chauffer vers 60-100° C.; on opère comme il suit : 4-6 parties $ZnCl^2$ sont dissoutes dans 6-10 parties d'eau; on introduit une partie de cellulose (coton) que l'on remue pour la mouiller uniformément. On laisse alors digérer à une douce chaleur. Quand la cellulose est gélatinisée, on complète la dissolution en chauffant au bain-marie, on agite de temps à autre et renouvelle l'eau qui s'évapore. De cette manière, on obtient un sirop homogène. Cette solution s'emploie dans l'industrie pour faire des fils ou filaments de cellulose qui, carbonisés, servent à fabriquer les lampes à incandescence électrique; le charbon ainsi obtenu possède une résistance mécanique suffisante et une conductibilité (résistance) convenable pour les exigences de la lampe. Pour préparer le fil, on fait couler la solution visqueuse, par un orifice étroit, dans une solution alcoolique où se précipite un hydrate — composé de cellulose hydratée et d'oxyde de zinc, — qui possède une ténacité suffisante pour les manipulations. On débarrasse le fil de l'oxyde de zinc qu'il renferme par une digestion dans l'acide chlorhydrique dilué suivie d'un lavage soigné. Le précipité qui se forme retient, après un bon lavage à l'alcool ordinaire, 18-25 % ZnO; les variations dans la proportion de ZnO et de cellulose correspondent sans doute à une variation du poids moléculaire de la cellulose qui dépend de la cellulose employée et du procédé de dissolution. La solution de cellulose dans $ZnCl^2$ est aussi précipitée par l'eau, et le précipité formé retient alors une quantité d'eau d'hydratation plus considérable, mais il renferme beaucoup moins de ZnO. On utilise cette réaction dans la préparation d'une substance connue sous le nom de *fibre vulcanisée*. Le procédé consiste à traiter le papier (1 p.) par une solution de $ZnCl^2$ à 65°-70° B. (4 p.). Les feuilles qui prennent un état gélatineux sont alors soudées ensemble. Après purification et séchage, on immerge le produit dans un mélange à base d'ac. nitrique qui transforme la cellulose en nitrate et rend la masse imperméable. (D. R. P. $\frac{3}{1}\frac{8}{8}\frac{1}{7}\frac{7}{8}$ et C. Hofmann, *Handb. Papierfabr.*, p. 1703.)

2° *Chlorure de zinc et acide chlorhydrique.* — La solution de $ZnCl^2$ dans deux fois son poids d'ac. chlorhydrique aqueux dissout rapidement la cellulose à froid. Ce procédé a, sur le précédent, certains avantages, et rend des services dans les recherches de laboratoire; mais il n'a reçu aucune application industrielle. Il faut remarquer que le poids moléculaire de la cellulose dissoute dans ce réactif éprouve une diminution graduelle (hydrolyse) et la cellulose se convertit en produits solubles. Ainsi la solution fraîchement préparée ne donne pas de coloration avec la résorcine; après quelque temps, il se produit avec le phénol une coloration rouge due aux produits aldéhydiques formés par l'hydrolyse.

Ce procédé de dissolution de la cellulose est utile, dans le laboratoire, pour l'examen des matières fibreuses quand un dissolvant acide est préférable et lorsqu'on veut éviter l'action de la chaleur.

Si à la solution de cellulose de coton pure dans ce réactif, on ajoute du brome en quantité suffisante

pour la colorer, la coloration persiste longtemps, indiquant que le brome n'est pas absorbé et par conséquent qu'il n'y a pas de groupes C=C dans la molécule de la cellulose. Avec les lignocelluloses, qui sont aussi solubles dans ce réactif et qui, d'après d'autres réactions, doivent contenir des groupes C=C, le brome est absorbé en grande quantité.

Il est aussi intéressant de noter que si cette solution de cellulose se colore par CrO^4, celui-ci reste quelque temps sans être réduit.

Il ne peut donc pas y avoir de groupes CO.H libres dans la molécule de la cellulose et cette observation jette un doute sur la présence de tels groupes sous la forme d'« acétal » : $-CH\begin{matrix}OX\\OX\end{matrix}$.

3° *Oxyde de cuivre ammoniacal.* — Les solutions des composés cuproammoniques attaquent généralement les celluloses avec rapidité à froid en présence d'un excès d'ammoniaque, en formant une série d'hydrates gélatineux qui finalement se dissolvent. Les solutions d'hydrate d'oxyde de cuivre dans NH^3 agissent plus énergiquement et plus rapidement que les solutions résultant de la décomposition d'un sel de cuivre par un excès d'ammoniaque (H. Baubigny, *Comptes rend.* **104**, 1616) (1). On emploie d'ordinaire deux méthodes pour la préparation de ces dissolutions qui devraient contenir :

10-15 %.....	Ammoniaque (NH^3)
2-2,5 %.....	Cuivre (en CuO)

a) A une solution de sel cuprique, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, puis un excès suffisant d'une solution de soude; le précipité bleu est soigneusement lavé sur un filtre en toile, pressé et redissout dans une solution d'ammoniaque de densité 0,92. Pour plus de détails sur la préparation de l'hydrate d'oxyde de cuivre, voy. Fassbender, *B.*, **13**, 1822.)

b) De minces feuilles de cuivre sont chiffonnées puis placées dans un cylindre en verre. On les recouvre d'ammoniaque concentrée et fait passer un courant d'air par aspiration. On règle la vitesse de l'air de telle sorte qu'en une heure il en passe, à travers la colonne liquide, environ quarante fois son volume. Après environ six heures, la solution obtenue possède la composition indiquée plus haut (C. R. A. Wright).

Dans les conditions précédentes, on peut dissoudre la cellulose en même temps que l'on prépare la solution. Pour cela, on expose le mélange de métal et de cellulose, aussi intime que possible, à l'action de l'ammoniaque aqueuse et de l'oxygène dans les conditions précédentes.

On peut accélérer de différentes manières la préparation de la solution cuproammonique avec le métal. Ainsi, l'oxygène comprimé, qui est d'un usage courant, peut être facilement substitué à l'air, ce qui permet de réduire considérablement le volume de gaz qui traverse la solution, et, par suite, diminue la perte d'ammoniaque.

Le contact, en présence d'ammoniaque, d'un métal électronégatif par rapport au cuivre facilite aussi l'oxydation de ce dernier; cette attaque plus facile du cuivre peut être obtenue directement au moyen d'un courant électrique, le cuivre étant mis en communication avec le pôle négatif, l'autre métal avec le pôle positif d'une batterie insérée dans un vase poreux placé dans le liquide alcalin (Hime et Noad, E. P. 7716[89]).

Les solutions cuproammoniques de cellulose sont peu stables; la cellulose est rapidement précipitée par l'addition d'agents déshydratants neutres tels que l'alcool, le chlorure de sodium (et autres sels alcalins) et même par le sucre. Après une étude de ces solutions, Erdmann (*J. Pr. Chem.*, **76**, 385) pense que ce ne sont pas des solutions au sens strict du mot, la cellulose étant plutôt gélatinisée et diffusée dans le liquide sous la forme d'un solide atténué (hydraté).

D'un autre côté, Cramer a montré, par des expériences osmotiques, que cette déduction n'était pas fondée et que la cellulose était bien réellement dissoute dans la solution. D'après les vues modernes sur la question des solutions en général et celles des colloïdes en particulier, les limites déterminées par les premiers investigateurs n'ont qu'une valeur arbitraire, la gélatinisation pouvant s'énoncer comme la série continue des hydratations entre les états extrêmes du solide d'une part et de la solution aqueuse de l'autre. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point plus tard.

La dissolution de la cellulose dans la liqueur cuproammonique, sans être le résultat d'une oxydation de la cellulose — qui aurait lieu par la réduction de CuO — est accompagnée d'un changement dans la molécule de la cellulose.

En fait, par un contact prolongé avec la solution, la cellulose semble s'oxyder en oxycellulose (Prud'homme, *J. Soc. Dyers et Col.*, 1891, 148).

L'ammoniaque subit également une oxydation, et les solutions cuproammoniques conservées renferment une quantité considérable de *nitrite* (*Ibid.*). La cellulose de coton ne semble pas s'hydrolyser par ce procédé de dissolution, le poids de la cellulose que l'on récupère par précipitation au moyen d'acides, etc., étant approximativement celui de la fibre que l'on avait dissoute.

Cependant, certaines celluloses sont partiellement hydrolysées; elles ne sont pas totalement régénérées par précipitation et la solution contient des hydrates de carbone dissous.

De nouvelles recherches sur ces points seraient nécessaires pour déterminer quantitativement les parties oxydées et hydrolysées des différentes celluloses sous l'action du réactif cuproammonique.

L'évaporation des solutions de cellulose dans ce réactif, sur une surface de verre, donne une pellicule de faible ténacité, mélange de cellulose et d'hydrate de cuivre. On verra, dans la suite, que la grande résistance à la tension d'une pellicule obtenue avec des solutions de dérivés cellulosiques indique un poids moléculaire relativement élevé, et, réciproquement, un produit cassant prouve que dans la formation du composé le poids moléculaire ou l'agrégation de la cellulose s'est abaissé.

(1) Il est intéressant de noter que l'amidon est insoluble dans ces solutions (Voy. Beilstein, 2e édit., p. 592).

D'après de récentes recherches de E. Gilson (*Chem. Centr.*, 1893, ii, 530), l'évaporation des solutions cuproammoniques donnerait la cellulose cristallisée. Il suffirait d'abandonner une solution dans un récipient imparfaitement fermé: l'ammoniaque se dégage, tandis que la cellulose se précipite avec l'oxyde de cuivre hydraté. En enlevant ce dernier par un traitement à l'acide chlorhydrique, la cellulose resterait sous la forme de cristaux. De plus, lorsque l'on abandonne des sections de tissus cellulosiques en contact avec le réactif, puis qu'on lave graduellement avec de l'ammoniaque et de l'eau, l'intérieur des cellules renfermerait de la cellulose sous une forme cristalline. Ces faits demandent à être confirmés.

Les solutions cuproammoniques traitées par le zinc abandonnent naturellement leur cuivre qui est remplacé par le zinc, et en réglant convenablement les conditions de l'expérience on ne précipite pas la cellulose; on obtient ainsi une solution incolore de cellulose dans l'hydrate de zinc ammoniacal. On a observé que certaines de ces solutions étaient lévogyres. Levallois a trouvé qu'une solution cuproammonique renfermant 1 % de cellulose de coton présentait une déviation de — 20 : la déviation n'est cependant pas constante, elle varie avec la concentration et les proportions réciproques d'oxyde de cuivre et de cellulose en solution. Ces observations, faites d'abord par Béchamp, ont été confirmées d'une façon suffisante pour les croire évidentes.

Lorsque l'on ajoute, aux solutions de cellulose, une solution d'acétate de plomb, il se forme un précipité de composition variable d'un composé de cellulose et d'oxyde de plomb: en particulier, le composé $^{n}C^{6}H^{10}O^{5}.PbO$ semble se former par l'action de l'oxyde de plomb, finement divisé, sur une solution cuproammonique.

La propriété des composés cuproammoniques de gélatiniser et de dissoudre la cellulose a reçu d'importantes applications industrielles. Les tissus végétaux textiles passés dans un bain d'oxyde cuproammonique se recouvrent à la surface d'une pellicule de cellulose gélatinisée, qui retient l'oxyde de cuivre hydraté sous une fome telle qu'en séchant elle prend une couleur verte brillante. Ce traitement rend les fibres compactes et le tissu devient plus résistant à l'eau. La présence de l'oxyde de cuivre préserve aussi contre l'attaque du mildew, des insectes, etc. Si l'on roule et presse les tissus à l'état gélatinisé, ils se soudent par le séchage et l'on obtient de cette manière une variété de tissus composés.

Ces tissus sont vendus sous le titre de tissus de « Wil'esden », du nom de l'endroit où ils se fabriquent. Les procédés en usage sont basés sur les brevets de J. Scoffern et C. R. A. Wright.

A citer aussi l'emploi de ces solutions pour la préparation de la soie artificielle (Brevets Pauly, B. F. 272 718, D. P. 98642).

Oxyde cuivreux ammoniacal. — D'après M. Rosenfeld (*B.*, 12, 954), une solution concentrée de chlorure cuivreux dans l'ammoniaque dissout rapidement la cellulose.

L'action, sur la cellulose, de la liqueur cuproammonium qui porte le nom de réactif de Schweitzer, bien qu'attribuée à ce chimiste, semble avoir été observée pour la première fois par Mercer. Il employait une solution d'ammoniaque de densité 0,920, saturée d'hydrate d'oxyde de cuivre à la température ordinaire, puis diluée de trois fois son volume d'eau. Mercer étudia la réaction au point de vue de l'influence des conditions du traitement: il montra que la dissolution de la cellulose était retardée par la présence de sels, et, par suite, que les solutions obtenues en décomposant les sels de cuivre par un excès d'ammoniaque étaient beaucoup moins actives que les solutions équivalentes d'hydrate pur. Il montra aussi qu'une élévation de température retardait la dissolution qui devient très faible à 38° C. (100° F.).

La méthode qu'employait Mercer pour démontrer l'action de NH^3 et du cuivre sur la cellulose consistait à appliquer une solution de nitrate de cuivre en certains endroits d'un tissu de coton, que l'on traitait ensuite par une solution faible de soude caustique pour décomposer le nitrate. Après lavage pour enlever l'alcali et séchage partiel, à l'air et à la température ordinaire, le tissu était exposé aux vapeurs ammoniacales; aux places contenant de l'oxyde de cuivre, la cellulose entrait en réaction. Cette démonstration est très intéressante et convient particulièrement à l'enseignement.

Théorie de l'action des dissolvants de la cellulose. — Les causes sur lesquelles reposent les procédés de dissolution de la cellulose décrits précédemment deviendront plus visibles à mesure que nous avancerons dans l'étude des propriétés chimiques de la cellulose. Qu'il nous suffise d'indiquer qu'elles résultent de la présence, dans la cellulose, de groupes OH ayant des fonctions opposées (basiques et acides) et que les composés formés avec les dissolvants sont de la nature des sels doubles.

Réactions qualitatives et identification de la cellulose. — Les propriétés de la cellulose que nous avons déjà discutées nous donnent les moyens de l'identifier : 1° en raison de sa résistance aux agents oxydants, aux halogènes et aux solutions alcalines, on l'obtient comme résidu lorsque l'on traite les tissus végétaux successivement par ces différents réactifs; 2° elle se dissout pour donner des solutions gélatineuses ou visqueuses dans les réactifs indiqués plus haut : $ZnCl^2.Aq$, $ZnCl^2.HCl.Aq$ et $Cu\begin{matrix}NH^3 - NH^4O\\ NH^3 - NH^4O\end{matrix}$, on la retire de ces dissolutions à l'état amorphe ou sous la forme d'hydrate gélatineux. Dans beaucoup de cas ces hydrates réagissent avec l'iode pour donner une coloration bleue ; la réaction peut s'effectuer avec la cellulose primitive par l'action simultanée de l'iode et d'une solution déshydratante.

Le réactif le plus efficace se prépare comme il

suit : on dissout du zinc dans de l'ac. chlorhydrique jusqu'à saturation, puis évapore jusqu'à une densité égale à 2.0; à 90 parties de cette solution, on ajoute 6 p. d'iodure de potassium dans 10 p. d'eau, et l'on dissout de l'iode jusqu'à saturation dans la solution obtenue. Ce réactif colore instantanément la cellulose en bleu intense ou violet. La meilleure explication de ces réactions colorées que donne l'iode avec ces hydrates de carbone insolubles consiste à les considérer comme le résultat d'une *solution solide* de l'halogène (F. Mylius, *B.*, 1895, 385).

D'ordinaire, il suffit d'un examen superficiel pour identifier la cellulose en masse, et un examen sous le microscope établit les caractères histologiques de la substance.

Dans certains cas, cependant, il faut recourir à des essais distinctifs et l'on choisira dans chaque cas les plus commodes. Ainsi, au moyen d'essais chimiques, on a pu identifier la cellulose comme constituant de nombreux tissus animaux (voy. plus loin); dans ces cas, il n'y avait naturellement pas d'autres moyens.

On verra, dans la suite, qu'un certain nombre des propriétés de la cellulose sont partagées avec beaucoup de celluloses composées, qui sont largement répandues dans le monde végétal ; on peut cependant différencier celles-ci par des réactions spéciales qui dépendent des composés ou des groupes avec lesquels la cellulose peut être combinée.

Enfin le groupe de la cellulose proprement dit comprend un nombre de substances qui diffèrent de la cellulose type du coton par quelques propriétés spéciales, et que nous noterons dans la suite.

Composés de la cellulose. — On met journellement à profit l'inertie chimique de la cellulose, dans les laboratoires où, dans la plupart des cas, elle joue le rôle important d'intermédiaire pour les filtrations, c'est-à-dire la séparation des solides des liquides. Les fonctions qu'elle remplit dans le monde végétal, aussi bien que les usages sans nombre auxquels elle s'adapte pour servir à l'humanité, se rapportent tous à la prépondérance de ces caractères négatifs. La cellulose, cependant, est un composé polyhydroxylé et possède certaines réactions caractéristiques des alcools.

Nous allons nous occuper de ces réactions et des produits de synthèse auxquels elles donnent naissance en procédant des composés mal définis pour passer aux produits de constitution déterminée.

D'une manière générale, on peut comparer l'inertie de la cellulose à celle des sels inorganiques, plus spécialement ceux qui résultent de la combinaison des acides faibles avec les bases faibles. La cellulose présente, dans ses réactions, des caractères à la fois basiques et acides, et, comme nous le verrons, ces propriétés peuvent s'expliquer par la présence, dans la molécule, de groupes CO et CH^2 dans le voisinage des OH.

Il semble, de plus, que les groupes OH s'annulent réciproquement et exigent des réactifs puissants ou des états extrêmes pour entrer en réaction.

La condition de ces groupes OH paraît être associée à la constitution ou à la configuration endothermique de la molécule cellulosique. Quelques faits physiologiques et chimiques tendent à prouver que la formation de la cellulose est accompagnée d'une absorption d'énergie supérieure à celle que l'on pourrait considérer comme normale pour un composé saturé de formule empirique $C^6H^{10}O^5$.

Action des acides et des alcalis sur la cellulose.

Acides dilués. — On a montré que le coton blanchi pur entre en réaction, avec les acides et les oxydes basiques, quand on le plonge dans les solutions froides et même fortement diluées de ces composés (Mills). Voici les résultats de quelques expériences qui démontrent ce fait.

RÉACTIF.	TEMPÉRATURE.	TEMPS.	POIDS absolu.
H^2SO^4.....	4°	5 minutes.	0,00495
HCl.....	»	»	0,00733
NaOH.....	»	»	0,02020

Le rapport moléculaire des deux dernières substances — 3HCl et 10NaOH — semble se conserver même si l'on fait varier les conditions dans une large limite. Il est intéressant de noter qu'on a observé le même rapport avec la soie, mais cette observation ne peut être regardée que comme une simple coïncidence.

Les recherches sur ces réactions de la cellulose sont loin d'être épuisées ; à mesure que notre connaissance du groupe des celluloses et des caractères qui les différencient s'élargit, il devient nécessaire de comparer avec soin leurs propriétés envers les réactifs absorbants.

L'examen de la cellulose sans structure régénérée des solutions d'alcalithiocarbonate de coton (voy. plus loin) montre qu'elle diffère considérablement de la cellulose primitive (fibre blanchie).

On constate que, sous cette forme, la cellulose purifiée avec soin se combine avec les alcalis caustiques dilués en proportions supérieures à la cellulose ordinaire ; ainsi, dans une solution à 3,1 % de NaO, la cellulose déplace, c'est-à-dire se combine à 5,6 % de son poids d'alcali. D'un autre côté, on n'observe pas une augmentation dans l'absorption des acides dilués.

Ce phénomène a été récemment étudié au point de vue de l'équilibre thermique. On a montré qu'il y a dégagement de chaleur lorsque l'on immerge du coton pur dans les solutions diluées d'acides ou d'alcalis (Vignon). L'élévation de température est très lente et, dans les conditions choisies pour les expériences, cesse après un intervalle de sept à huit minutes.

Voici quelques résultats typiques, exprimés en calories pour 100 grammes de coton.

	KOH.	NaOH.	HCl.	H^2SO^4.
Coton brut.....	1.30	1.05	0.65	0.60
— blanc.....	2.27	2.20	0.65	0.58

Il résulte de ces résultats que la cellulose possède les propriétés d'un acide faible, et aussi celles d'une base encore plus faible. On pourrait supposer que ces « affinités », relativement insignifiantes, ne peuvent avoir qu'une influence bien faible sur les usages et les applications de la cellulose. Cependant, des recherches récentes ont montré que la combinaison de la cellulose avec les matières colorantes, c'est-à-dire les propriétés tinctoriales de la substance fibreuse, dépendent largement d'un jeu d' « affinités » de cet ordre et dans cette limite étroite. Vignon conclut, en effet, d'un examen attentif et minutieux du phénomène de la teinture, et de l'action des mordants, qu'elles dépendent principalement de l'action réciproque de groupes de fonction chimique opposée comme les groupes basiques et acides présents dans la matière colorante ou le mordant et la substance qui s'y combine.

Cette explication comprend certainement un grand nombre de ces réactions, mais nous pensons que la constitution moléculaire de la fibre est aussi un facteur important. Ce point sera discuté plus loin.

Phénomènes capillaires. — L'absorption et le transport des solutions par la cellulose sont accompagnées de certaines particularités. Schönbein semble avoir observé, pour la première fois, que des bandes de papier non collé, dont une extrémité plonge dans la solution aqueuse d'un sel métallique, absorbent et transportent l'eau plus rapidement que le sel dissout qui est ainsi filtré ; de plus, la résistance qu'offre la cellulose au transport des différentes solutions varie avec les différents sels. Lloyd (*Chem. News*, **51**, 51) et plus récemment E. Fischer et Schmidmer (*Lieb. Ann.*, **272**, 156) ont étendu l'étude de ces phénomènes aux solutions métalliques : F. Goppelsrœder (*B.*, **20**, 694) a étudié le cas des matières colorantes ; les résultats de ces observations constituent les prémices d'une méthode d'« analyse et de séparation capillaire ». Ce sujet est relativement nouveau et n'a pas encore été étudié systématiquement, mais la méthode est sans doute susceptible d'une extension considérable.

Dans un certain nombre de cas, les combinaisons spéciales qui prennent naissance en grande quantité contrastent avec les attractions relativement faibles de la cellulose de coton pour les acides et les bases de poids moléculaires inférieurs.

Ainsi, par digestion avec une solution de baryte, la fibre déplace une quantité considérable d'hydrate de baryte ; de même avec des solutions de sels basiques de plomb, zinc, cuivre, étain, aluminium, fer, chrome, etc., elle absorbe des proportions considérables et variables des différents oxydes basiques.

C'est sur la formation de ces composés que reposent les procédés bien connus de mordançage employés pour la teinture et l'impression des fibres textiles. La théorie de ces procédés se trouve décrite dans les manuels qui traitent de ces arts. Nous voulons cependant attirer l'attention sur les propriétés communes au groupe des oxydes basiques agissant comme mordants : 1° ce sont tous des oxydes d'éléments di ou polyvalents ; 2° ils forment des hydrates gélatineux ou colloïdaux ; 3° en solution, leurs sels se dissocient en acide et en sels basiques ; 4° ils sont solubles dans les hydrates alcalins, directement ou en présence de composés « organiques » hydroxylés. Les oxydes acides de certains métaux sont aussi déplacés des solutions de leurs sels par la cellulose, mais en proportion relativement faible ; parmi ces derniers, les composés stanniques sont les plus importants au point de vue de leur application comme mordants.

Parmi les composés « organiques » acides, le tannin est remarquable par son « affinité » pour la cellulose. La fibre de coton placée dans les solutions aqueuses d'acide tannique en absorbe jusqu'à 7-8 % de son poids ; c'est un des procédés de mordançage les plus employés.

Les combinaisons de la cellulose avec les matières colorantes nous offrent une série de problèmes intéressants. On peut dire qu'une matière colorante teint une fibre ou une substance quand elle se combine avec elle pour former une « laque », une laque étant simplement un pigment conservant les propriétés physiques essentielles de la matière colorante. Il résulte de recherches récentes que les propriétés qui déterminent la formation des laques sont en relation définie avec la constitution des matières colorantes, en particulier avec la nature et la position des groupes chromogènes (NH^2, SO^3H, COOH, NO^2, NOH et OH).

Ce sujet se trouve discuté dans deux notes très intéressantes de C. O. Weber (*J. Soc. Chem. Ind.*, **10**, 896, et **12**, 650) auxquelles nous renvoyons, car la discussion de ces problèmes s'éloigne du but de ce travail. Cependant, ajoutons que comme les phénomènes de la teinture dépendent naturellement d'actions réciproques, nous espérons que de prochaines recherches établiront les relations entre les attractions spécifiques de la cellulose pour les matières colorantes et sa constitution moléculaire. Les trois facteurs du problème sont : *a*) la constitution des matières colorantes ; *b*) celle de la substance avec laquelle elles se combinent ; et *c*) l'état de la matière colorante dans la solution et les causes qui déterminent son transport sur le solide avec lequel elle est mise en présence. Nous n'avons une connaissance précise que du premier de ces facteurs ; la « théorie des solutions » a reçu des développements récents, et nous ne pouvons discuter le troisième facteur que d'une manière spéculative, n'ayant sur la constitution des celluloses que des connaissances générales. Léo Vignon, dans une note récente : *Sur un point de la théorie de la teinture* (*R. G. M. C.*, 1897, **1**, 221 ; voy. aussi *R. G. M. C.*, **1**, p. 378, et **2**, p. 28) tire cette conclusion qui serait importante si elle se vérifiait : que la teinture du coton par les couleurs substantives est fonction du groupement $R < \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} >$ ou $> N - N <$ dont l'action spéciale sur la molécule de la cellulose resterait à être déterminée.

C'est l'étude plus avancée de ces problèmes qui permettra d'éclaircir et de confirmer la constitution de la cellulose.

L'action à chaud des solutions acides et alcalines est, naturellement, plus prononcée. Les acides minéraux de concentration demi-normale détruisent rapidement la cellulose à l'ébullition ;

tout en désagrégeant les fibres de cellulose, ils produisent un changement moléculaire important de la cellulose elle-même qui devient cassante et pulvérulente. Cet état particulier sera décrit plus complètement sous le nom d'hydra ou d'hydrocellulose, produit de l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur la cellulose. Le temps nécessaire pour opérer ce changement varie, naturellement, d'une manière directe avec la température et en raison inverse de la concentration de l'acide. Le traitement des celluloses textiles par les acides, phase nécessaire des opérations du blanchiment et de la teinture, s'opère dans certaines limites qui résultent d'expériences pratiques. La plupart de ces traitements ont lieu à froid (au-dessous de 21° C., et à des concentrations de 0,5-2 % (HCl, H^2SO^4). Dans les opérations de la teinture qui nécessitent un bain acide à l'ébullition, on évite autant que possible les acides minéraux « libres », auxquels on substitue l'acide acétique qui est sans action sensible sur le coton.

La désagrégation des fibres cellulosiques par les acides est certainement de nature *hydrolytique* et du même ordre, par exemple, que leur action sur le sucre de canne. Toutefois, il faut rappeler que l'« inversion » de la saccharose par ébullition avec les acides dilués n'est pas un simple procédé d'hydratation, d'après l'équation ordinaire :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Dextrose.}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Lévulose.}}$$

car ces produits de l'hydrolyse sont susceptibles de se condenser en produisant la réaction inverse. D'un autre côté, comme Wohl l'a récemment montré, on peut exclure cette dernière en choisissant des conditions convenables, à savoir : en opérant à froid en présence d'un minimum d'eau ; dans ce cas, on arrive au résultat surprenant que l'hydrolyse du sucre peut se produire avec 1,5000 % de son poids de HCl.

En appliquant ces considérations au cas plus complexe de la molécule de la cellulose, il est facile de voir qu'elle peut subir une série de changements d'hydratation, accompagnés de décompositions accessoires, sans altérer aucunement sa formule empirique. L'action désagrégeante des acides dilués semble être de cet ordre.

L'action des acides dilués sur la cellulose a été étudiée par différents observateurs, parmi lesquels Crace Calvert, Girard (*Comptes rendus*, **81**, 1005), C. Kœchlin (*Bull. Mulhouse*, 1888, p. 546). Ce dernier, dans son étude, indique l'action sur le coton de l'ac. sulfurique à différentes concentrations. Ce que l'on peut appeler la concentration critique de l'acide est comprise entre 35-46° B. (1 vol. d'eau et 1 vol. d'acide). Ainsi 3 vol. d'acide et 8 vol. d'eau acide à 37° B. n'ont pas d'action sensible avant trois heures de contact à la température ordinaire. Avec un acide contenant 100 gr. par litre (8° B.) à la température de 80° C., il faut quinze minutes pour amener l'altération ; après trente minutes d'action, la désagrégation est très sensible ; en une heure, la transformation en une masse friable d'hydrocellulose est complète.

Hydrocellulose.

A. Girard désigne sous ce nom une série de produits qu'il a étudiés d'une façon systématique dans une brochure publiée sous le titre précédent [Paris, 1881, Gauthier-Villars]. Il prépare ces corps par l'action, sur la cellulose de coton blanchi : *a*) et *b*) de l'ac. sulfurique aqueux à 45° B. ; *c*) de l'ac. chlorhydrique gazeux en présence d'eau ; *d*) de l'ac. sulfurique dilué (3 % H^2SO^4) à 60° C. ; voici l'analyse d'une série de ces composés :

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	Calculé pour $C^{12}H^{22}O^{11}$.
C....	42,10	42,50	42,04	41,80	42,1
H....	6,30	6,50	6,70	6,70	6,4
O ...	51,60	51,00	51,20	51,50	51,5

Donc, à la limite de désagrégation, le produit possède une composition uniforme et résulte d'une simple hydrolyse dans les proportions moléculaires $C^{12}H^{20}O^{10} : H^2O$. A ce point de vue, il est important de noter que HCl gazeux sec est sans action sur la cellulose séchée à la température ordinaire ; d'un autre côté, la présence de l'eau détermine une désagrégation rapide et la transformation intégrale en hydrocellulose de la composition ci-dessus. — Quoique l'hydrolyse de la cellulose paraisse une opération simple, le produit n'est pas homogène : une partie de la cellulose se transforme en produits solubles de poids moléculaires inférieurs qui se dissolvent dans l'eau de la réaction ou dans l'eau de lavage employée pour purifier l'hydrocellulose. Ainsi, bien que la fixation d'une molécule d'eau par $C^{12}H^{20}O^{10}$ corresponde à un gain de poids de 5-6 %, le rendement en hydrocellulose varie, suivant les conditions, de 70 à 75 % du poids de la cellulose traitée. En comparant avec soin les propriétés de l'hydrocellulose ou hydrate de cellulose et de la cellulose primitive, l'auteur établit les différences importantes qui suivent :

Oxydation. — L'hydrocellulose s'oxyde à 80-100° C. en formant des produits bruns, solubles dans l'eau, qui possèdent les propriétés de la série du caramel.

Acétylation. — L'hydrocellulose est attaquée par l'anhydride acétique bouillant (138° C.) et s'y dissout peu à peu complètement pour donner une solution sirupeuse d'acétate. La cellulose normale ne s'attaque pas dans ces conditions.

Nitration. — Une série d'expériences, faites avec soin, ont montré que les rendements et la composition des produits obtenus avec l'hydrocellulose étaient très rapprochés des composés obtenus dans les mêmes conditions avec la cellulose normale.

Cependant, les caractères différents des produits persistent dans leurs propriétés physiques ; ainsi, les feuilles ou les masses obtenues par évaporation des solutions de la nitro-hydro-

cellulose sont cassantes ou friables, tandis qu'avec la nitrocellulose normale (pyroxyline) elles sont flexibles et élastiques.

Alcalis dilués. — La cellulose de coton est très résistante aux solutions alcalines, même aux températures élevées. Les solutions de soude caustique à 1-2 % Na^2O sont sans action sensible, même au-dessus de 100° C. Les opérations principales du procédé de blanchiment du coton en fils ou en tissus consistent en traitements alcalins énergiques de cette nature qui ont pour but de saponifier et dissoudre les éléments autres que la cellulose.

L'opération qui fait suite, c'est-à-dire le traitement par les hypochlorites, les permanganates, etc., en solutions diluées, quoique considéré comme le procédé de blanchiment proprement dit, se borne à déplacer les résidus ou produits accessoires du traitement alcalin. Il est, de plus, évident que la résistance à l'action des alcalis est un facteur important dans les usages courants des celluloses textiles.

Les solutions aqueuses concentrées d'ammoniaque sont sans action sensible sur la cellulose, même à une température élevée. A 200° C., il y a combinaison, et la présence du résidu NH^2 dans la cellulose est mise en évidence par l'attraction que manifeste le produit pour les matières colorantes, attraction qui s'accroît et devient à peu près égale à celle des fibres animales (L. Vignon).

H. Tauss a récemment étudié l'action des solutions alcalines sur les diverses celluloses à des températures élevées (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1889, 913 ; 1890, 883). La cellulose de coton purifiée, traitée à trois reprises successives par l'hydrate de soude à 3 % Na^2O, s'attaque et se convertit en produits solubles dont la proportion augmente avec la température.

Sous une pression de	1 atm.,	il s'en forme..	12,1 %
—	—	5	—	...	15,4 —
—	—	10	—	...	21,3 —

Nous avons indiqué que les solutions de soude caustique à 3 % Na^2O transforment, à une température élevée, une certaine quantité de cellulose en produits solubles. Les solutions contenant 8 % Na^2O donnent les résultats suivants (Tauss, *loc. cit.*) :

Pression	1 atm	.....	22,0 % dissous.
—	5 —	.....	58,0 —
—	10 —	.....	59,0 —

Comme suite à ces observations, un procédé pour déterminer la cellulose dans des composés cellulosiques (bois) a été proposé récemment (Lange, *Zeitschr. für Physiol. Chem.*, 14), et adopté par quelques-uns ; il est basé sur l'action des solutions concentrées d'hydrate de soude sur les tissus ligneux, à des températures élevées. On suppose que les constituants du bois autres que la cellulose sont les seuls attaqués par ce traitement ; c'est là une erreur, comme l'indiquent clairement les expériences de Tauss rapportées ci-dessus.

Les résultats quantitatifs obtenus par cette méthode n'ont, par conséquent, qu'une valeur restreinte, et les dosages de cellulose exécutés de cette façon sont sujets à des erreurs variables et très fortes. Les recherches toutes récentes de Suringar et Tollens (*Zeitschr. Angew. Chem.*, 1896, 23 et 24), confirment entièrement ce fait. Ils ont trouvé que, dans les conditions décrites pour la séparation de la cellulose des composés cellulosiques, les celluloses elles-mêmes s'attaquent et se convertissent en produits solubles dans les proportions suivantes :

	Perte par fusion avec les alcalis, etc.
Papier à filtrer, cellulose.....	21,8 %
Papier suédois	15,2 —
Ouate	36,1 —

Solutions alcalines concentrées. — Les solutions froides des hydrates alcalins d'une certaine concentration exercent un effet remarquable sur les celluloses. Une solution d'hydrate de sodium, d'une concentration supérieure à 10 % Na^2O, mise en contact avec la fibre de coton à la température ordinaire, change instantanément sa structure ; le ruban aplati avec un large canal central se transforme en un cylindre épaissi avec un canal plus ou moins atténué. Ces effets en masse, c'est-à-dire sur les tissus de coton, sont accompagnés d'une diminution considérable de longueur et de largeur ; en même temps, le tissu s'épaissit et devient translucide. Ces résultats sont dus à une réaction définie entre la cellulose et les hydrates alcalins, dans la proportion moléculaire $C^{12}H^{20}O^{10}$: 2NaOH, accompagnée d'une combinaison avec l'eau (hydratation). Un simple lavage à l'eau suffit pour décomposer l'alcali-cellulose ; la soude est régénérée, et la cellulose reparaît sous une forme modifiée : c'est un hydrate $C^{12}H^{20}O^{10}$: H^2O. D'autre part, un lavage à l'alcool ne déplace que la moitié de l'alcali, les groupes réagissants restent associés dans la proportion — $C^{12}H^{20}O^{10}$: NaOH. Cette réaction, appelée *mercerisage*, du nom de Mercer, qui l'a découverte, a été étudiée d'une manière approfondie. Cette réaction curieuse éveilla l'attention et donna naissance à quelques essais d'application industrielle, tombés bientôt dans l'oubli ; pendant trente ans, elle resta une observation isolée, c'est-à-dire sans application pratique. Cependant, depuis quelques années (1895-98), son étude a été reprise et elle a été appliquée dans l'industrie sur une très grande échelle.

1° Pour la production d'effets de crépon sur les tissus de coton. On imprime l'alcali sur les pièces, suivant un certain dessin : l'action locale de l'alcali, en rétrécissant les parties imprimées, produit sur le tissu une tension d'où résulte le crépage.

2° Pour produire un lustre et une apparence soyeuse sur les filés de coton. Sous l'action de

l'alcali et d'une forte traction (mercerisage sous tension), la fibre de ruban se transforme en cylindres à parois solides et d'extérieur poli, qui réfléchissent beaucoup plus la lumière. Un aperçu de ces développements techniques de la plus haute importance se trouve dans les journaux spéciaux [*Rev. gén. Mat. col.*, **1**, 1897, p. 82, 88, 115, 127, 196, 228, 262, 291, 357; **2**, 88, 373].

Récemment, l'alcali-cellulose a été le point de départ de deux séries de dérivés synthétiques de la cellulose, qui seront décrits ultérieurement.

Une description intéressante des recherches de Mercer sur ce sujet se trouve dans *The Life and Labours of John Mercer* (E. A. Parnell, Londres, 1886), ouvrage particulièrement recommandable pour l'instruction.

Parmi les faits établis par Mercer sur sa réaction, on peut noter les suivants :

A la température ordinaire, une lessive ($d = 1{,}224$-$1{,}275$) effectue le mercerisage en quelques minutes; avec les solutions plus faibles, il faut, pour arriver au même résultat, un contact plus long, la durée de ce contact étant inverse de la concentration. Une basse température produit, dans certaines limites, le même effet qu'une augmentation de concentration. L'addition d'oxyde de zinc (hydrate) à l'alcali augmente aussi son activité. Une soude plus diluée ($d = 1{,}100$) qui n'a qu'une faible action mercerisante devient active par l'addition d'oxyde de zinc, dans la proportion moléculaire $Zn(OH)^2 : 4\,NaOH$.

L'état du coton influe également sur le résultat. Le procédé ordinaire du blanchiment, qui consiste à traiter la cellulose par une lessive alcaline bouillante sous pression, n'est pas celui qui donne les meilleurs résultats. Ceux-ci s'obtiennent par un traitement préliminaire consistant : *a*) à placer le coton dans de l'eau bouillante seule ; *b*) à blanchir en bain d'hypochlorite chauffé à 60-70° C. et additionné de chaux.

Les changements physiques résultant du traitement à la soude consistent en un rétrécissement de 20 à 25 % sur les dimensions linéaires de la fibre et en une augmentation d'épaisseur. La résistance à la rupture du tissu mercerisé s'accroît de 40-50 %. Une autre qualité importante des tissus mercerisés est leur affinité plus grande pour les matières colorantes. Ces changements de formes et de propriétés ont été étudiés par W. Crum (*Chem. Soc. Journ.*, 1863).

Il a montré que les changements dans la structure de la cellulose sont analogues à ceux qui accompagnent le procédé de maturation ; c'est-à-dire de la forme d'un ruban aplati, d'un tube affaissé à la forme cylindrique résultant d'un épaississement uniforme de la cavité de la paroi de la cellule. Grâce à cet épaississement, la cavité de la cellule disparaît presque. Un autre effet de l'alcali est la production d'une torsion particulière de la fibre en forme de spirale, ce qui explique le rétrécissement du tissu dans le procédé du mercerisage; ce rétrécissement est encore dû au feutrage de ces fibres tordues, de la même manière que les fibres de laine dans le procédé du foulonnage.

Thiocarbonates de cellulose.

Quand on expose le coton mercerisé, ou plus généralement une alcali-cellulose (hydrate) à l'action du sulfure de carbone à la température ordinaire, il y a réaction que l'on peut formuler par l'équation :

$$X.ONa + CS^2 = CS\begin{cases} OX \\ SNa. \end{cases}$$

Dans les meilleures conditions, les proportions moléculaires mises en contact sont :

$C^6H^{10}O^5$	$2NaOH$	CS^2	$[30\text{-}40\ H^2O]$,
162	2×40	76	

le second groupe ONa étant en combinaison directe avec la molécule de cellulose, qui, par conséquent, réagit comme la combinaison alcali-cellulose. Le composé résultant est donc un xanthate alcalin de cellulose. Il se dissout parfaitement dans l'eau pour donner une solution d'une viscosité extraordinaire. Pendant la réaction, on constate d'abord un gonflement de la fibre mercerisée qui se convertit ensuite, graduellement, en une masse gélatineuse transparente qui donne une solution homogène dans l'eau.

Pour réaliser pratiquement cette réaction, on traite le coton blanchi par un excès d'une solution à 15 % NaOH, et on le presse jusqu'à ce qu'il ne retienne plus que trois fois son poids de solution. On le place alors dans un flacon bouché à l'émeri avec 40 % de son poids de sulfure de carbone. Après un repos de trois heures environ à la température ordinaire, on ajoute assez d'eau pour recouvrir la masse, et l'on abandonne encore quelques heures (par exemple jusqu'au lendemain) pour que l'hydratation s'effectue. En agitant, on obtient un liquide homogène que l'on peut diluer à volonté.

Ainsi préparée, la solution est d'une couleur jaune, due à des produits secondaires de la réaction (trithiocarbonates).

Le composé peut s'obtenir pur en traitant le liquide soit par une solution saturée de sel, soit par l'alcool. Il se forme une masse floconneuse blanche verdâtre qui, redissoute dans l'eau, donne une solution incolore ou légèrement jaune. Les solutions de sels des métaux lourds précipitent dans cette solution les xanthates correspondants. L'iode agit d'après l'équation type :

$$CS\begin{cases} OX \\ SNa \end{cases} + \begin{matrix} XO \\ NaS \end{matrix}\Big\rangle CS + I^2 = 2NaI + CS\begin{cases} OX & XO \\ S & - \quad S \end{cases}\Big\rangle CS.$$

Le composé, ou dioxythiocarbonate de cellulose, se précipite sous une forme floconneuse ; il se redissout dans les solutions alcalines en présence d'agents réducteurs, pour reformer le composé primitif.

Les propriétés caractéristiques des xanthates de cellulose sont : a) *Décomposition spontanée*, en cellulose (hydrate), alcali et sulfure de carbone, ou produits de l'action réciproque de ces derniers. Quand la décomposition s'effectue en solution aqueuse d'une concentration supérieure à 1 % de cellulose, il se produit une gelée ou coagulum, dont le volume est celui du récipient.

Ces modifications d'hydrates élevés de cellu-

lose perdent leur eau très graduellement, le solide formé se contractant simultanément. Les observations suivantes sur une solution de 5 % de cellulose, conservée à la température ordinaire, donneront une idée générale des phénomènes qui accompagnent la régénération de la cellulose de ses xanthates alcalins. Elles furent faites sur une solution conservée dans un cylindre bouché à l'émeri; après coagulation, la solution séparée du coagulum de cellulose par retrait spontané fut déplacée de temps à autre.

Volume primitif de la solution : 100 centimètres cubes.

	Temps en jours.	Volume de l'hydrate de cellulose.	Différence avec 100 c.c. = volume séparé.
Coagulation.....	8e jour.		»
Première séparation du liquide.....	11e —		
»	16e —	98 c. c.	2 c. c.
»	20e —	83,5 —	16,5 —
»	25e —	72.0 —	28,0 —
»	30e —	58.0 —	42.0 —
»	40e —	42.8 —	57.2 —
»	47e —	38,5 —	61,5 —

La contraction d'un coagulum de 5 à 10 % d'hydrate de cellulose est donc extrêmement lente et assez régulière ; de 10 à 12 %, elle est considérablement retardée, et le coagulum à 12-15 % peut être considéré comme un hydrate stable dans une atmosphère humide. Il résulte de ces observations que si l'on abandonne une solution de 10-12 %, l'hydrate de cellulose obtenu, par la coagulation spontanée, ne subira qu'une très faible contraction si on le conserve dans une atmosphère humide. Ces observations indiquent les usages que l'on peut faire, avec la solution, dans la préparation des empreintes et des moules en cellulose.

En ce qui concerne le problème de l'hydratation et de la déshydratation de la cellulose, il y a naturellement d'autres méthodes pour déterminer approximativement la force avec laquelle les molécules d'eau sont retenues.

C'est un problème d'une grande importance à cause du rôle principal joué par ces hydrates dans le système de la vie des plantes. Nous en poursuivrons l'étude par différentes méthodes.

b) *Coagulation par la chaleur.* — La solution évaporée à basse température donne un solide se redissolvant parfaitement dans l'eau. En opérant à 70-80°, la solution s'épaissit ; et à 80-90° C. la coagulation, c'est-à-dire la décomposition, est très rapide. Si alors on dessèche la solution à cette température, on a des pellicules minces, adhérant avec une grande ténacité aux surfaces sur lesquelles on les sèche. On peut cependant les en détacher par l'eau qui en sépare les produits secondaires de la réaction. Il reste une feuille homogène transparente et incolore, très souple, qui durcit quelque peu en séchant, tout en conservant une grande élasticité. Par ces propriétés, on conçoit que la cellulose régénérée soit susceptible de nombreuses applications.

Régénération quantitative de la cellulose de ses solutions de thiocarbonate. — Des expériences très exactes ont été faites pour déterminer la quantité de cellulose récupérée de ses solutions de thiocarbonate. Une quantité pesée de papier à filtrer de Suède a été dissoute comme ci-dessus, et la solution traitée comme suit : *a*) abandonnée jusqu'à solidification spontanée à 15-18° C. ; *b*) coagulée plus rapidement à 55-65° ; *c*) après addition d'une quantité d'ac. sulfureux pouvant se combiner au tiers de l'alcali présent, la solution résultante, incolore, fut abandonnée à la coagulation spontanée. Les celluloses régénérées furent purifiées par ébullition avec une solution de sulfite de soude en digestion dans un acide, dans l'eau, etc., et ces traitements répétés jusqu'à ce qu'elles soient pures; finalement, on les a séchées pendant plusieurs jours à 60° C. en terminant à 100° C.

Les résultats suivants ont été obtenus :

	Poids de la cellulose primitive.	Poids de la cellulose régénérée.
a).....	1,7335	1,7480
b).....	1,7415	1,7560
c).....	1,8030	1,8250

Ces chiffres montrent nettement une différence de 1,1 % d'augmentation, quantité qui peut être négligée dans les usages pratiques. Cependant, comme la composition empirique de la cellulose régénérée indique un produit d'hydratation : $4C^6H^{10}O^5.H^2O$ et un gain correspondant de 2.7 %, il semble qu'il y ait une légère hydrolyse de la cellulose même sous cette forme très pure. Des observations subséquentes indiqueront que l'hydrolyse se porte sur une oxycellulose, qui se trouve probablement dans toutes les celluloses blanchies.

La *cellulose régénérée* du thiocarbonate diffère de la cellulose primitive par les points suivants :

1° Son *eau hygroscopique* ou eau de condition est de 3-4 % plus élevée, elle est 9-10,5 % ;

2° *Composition empirique.* — Les résultats moyens d'analyses donnent : C = 43,3, H = 6,4 %, qui correspondent à la formule empirique $4C^6H^{10}O^5.H^2O$.

3° Les *propriétés générales* sont, pour la plupart, identiques à celles de la cellulose originale ; cependant les groupes OH de cette cellulose réagissent plus facilement ; c'est ainsi qu'elle s'acétyle quand on la fait simplement bouillir avec l'anhydride acétique, tandis que la cellulose normale exige une température de 180° C.

Parmi les réactions en solution aqueuse, on peut noter qu'elle a plus d'affinité pour les couleurs et qu'elle se combine en proportion plus élevée avec les bases solubles : ainsi, laissée en contact pendant quelque temps avec une solution normale d'hydrate de soude, elle en absorbe de 4,5 à 5,5 % de son poids, qui se trouvent à l'état de combinaison.

Elle se comporte envers les dissolvants spéciaux, déjà décrits, d'une manière analogue à

la cellulose normale ou à la cellulose fibreuse; les solutions obtenues sont cependant plus visqueuses et moins gélatineuses.

Vue théorique sur la réaction du thiocarbonate de la cellulose. — Le fait que cette réaction a lieu dans les conditions que l'on peut considérer comme normales, prouve la présence, dans la cellulose, de groupes OH à fonction nettement alcoolique.

Ce produit est surtout intéressant, car c'est le premier exemple de la synthèse d'un dérivé soluble de la cellulose, c'est-à-dire soluble dans l'eau, par une réaction caractéristique et générale des alcools. Nous ne pouvons tenter d'expliquer la dissolution de la cellulose dans cette réaction aussi longtemps que nos vues sur les phénomènes généraux des solutions ne sont encore que des hypothèses. Il y a cependant un point essentiel, commun à tous les procédés déjà mentionnés pour la production d'une solution aqueuse de cellulose (c'est-à-dire un dérivé soluble de la cellulose), c'est que le dissolvant possède un caractère salin. Il semble, en effet, que la cellulose ne cède que sous l'action simultanée de groupes acides et basiques, et par conséquent nous pouvons supposer que les groupes OH de la cellulose sont également de fonction opposée. Dans le cas du chlorure de zinc, il ne peut y avoir aucune autre cause déterminante, et les produits solubles peuvent être considérés comme analogues à des sels doubles. Le fait qu'une certaine quantité d'oxyde de zinc est retenue par la cellulose quand on la précipite par l'eau est une nouvelle preuve de la présence de groupes OH négatifs ou acides; réciproquement l'action du chlorure de zinc, bien plus rapide en présence d'acide chlorhydrique, indique la basicité de la molécule, c'est-à-dire de certains de ses groupes OH. D'un autre côté, dans les deux procédés du cuproammoniaque et du thiocarbonate, il se peut que la quantité d'oxygène dans la molécule soit altérée; et quoique il n'y ait aucune preuve que la cellulose régénérée de ces solutions soit oxydée dans un cas ou désoxydée dans l'autre, il est possible qu'une migration temporaire d'oxygène ou d'hydrogène se produise et contribue à l'hydratation, puis finalement à la dissolution de la cellulose.

Mais, en dehors de toute hypothèse, nous pouvons insister sur cette particularité que ces procédés possèdent le caractère commun d'attaquer la cellulose dans deux directions correspondant avec celles des actions électrolytiques; et il est possible qu'en beaucoup de points cette relation est une cause et pas un simple accident.

La réaction du thiocarbonate, plus spécialement, jette un peu de lumière sur cette quantité bien vague : l'unité réagissante de la cellulose. Nous employons ce terme de préférence à celui de poids moléculaire, car cette dernière quantité ne peut se déterminer que pour les corps qui peuvent prendre facilement les états les plus simples que l'on peut vérifier par des mesures physiques; tandis que dans le cas de la cellulose, les *criteria* ordinaires de la simplicité moléculaire sont tout à fait inapplicables.

Nous avons formulé la synthèse du thiocarbonate comme ayant lieu par l'action de $C^6H^{10}O^5$: $2NaOH$: CS^2, ou d'une manière approximative en pour 100 :

Cellulose : alcali Na^2O : sulfure carbone = 100 : 40 : 40.

Si le produit brut est précipité de sa solution aqueuse au moyen d'alcool ou de sel, puis redissout et reprécipité, la proportion devient 100 : 20 : 20; et, par une succession de traitements semblables, les quantités d'alcali et de soufre, par rapport à la cellulose, diminuent continuellement et cependant le produit conserve sa solubilité. De fait, on n'observe pas de limite dans le passage continu du composé primitif de synthèse à la cellulose régénérée (hydrate). Il est donc clair que l'unité de cellulose réagissante est une molécule qui s'agrège continuellement; et si, dans la synthèse primitive, elle paraît réagir comme $C^6H^{10}O^5$, dans un thiocarbonate ne renfermant, par exemple, que 4 % Na^2O, l'unité est $10C^6H^{10}O^5$. De plus, comme on ne peut déterminer aucune interruption dans les séries, il n'y a aucune donnée pour assigner une valeur limite à l'unité réagissante dans ces conditions. Tout ce que l'on peut dire, c'est qu'elle semble être d'une grandeur indéfinie, et nous ne voyons pas de raison *à priori* pour qu'il n'en soit pas ainsi.

En discutant cette réaction, nous n'avons pas considéré le rôle joué par l'eau. On peut noter qu'une solution de 1 % de cellulose (comme thiocarbonate) déposera une gelée solide d'hydrate, du volume du vase qui la contient, et que même avec une solution de 0,25 %, la gélatinisation du liquide a lieu pendant la décomposition. Nous avons aussi fait remarquer qu'un hydrate ne contenant que 10 % de cellulose est une substance solide qui n'abandonne son eau qu'avec une extrême lenteur.

La cellulose présente donc un exemple remarquable de la propriété que possède la classe des « colloïdes » de fixer de l'eau et permet d'expliquer comment cette fixation a lieu. Nos connaissances des causes sur lesquelles repose cette relation particulière avec l'eau sont très limitées. On peut remarquer que le groupe des colloïdes comprend des corps à fonctions chimiques très variées; ce sont des acides, des bases, des sels et des composés à fonctions mixtes comme dans le cas des hydrates de carbone complexes et des matières protéiques; le seul caractère commun, possible à ce groupe aussi varié, serait un arrangement moléculaire favorisant l'agrégation de molécules ensemble et avec de l'eau pour donner des groupes de grandeur indéfinie. Cependant, jusqu'ici, il faut nous contenter de conjectures qui feront place à une théorie qu'une étude plus avancée établira. (*A suivre.*)

EXPOSITION NATIONALE SUISSE, GENÈVE, 1896.

INDUSTRIES CHIMIQUES (GROUPE 28)

Rapporteur : **M. Frédéric REVERDIN**, Président du Jury du groupe.

De l'intéressant rapport [1] qui a été rédigé en janvier 1897, mais vient seulement de paraître, nous extrayons ce qui concerne la grande industrie chimique et les matières colorantes.

1. — Grande Industrie chimique.

Produits chimiques proprement dits. — La « grande industrie chimique » comprenant la fabrication des acides minéraux, du chlore et des alcalis, produits qui servent de base à la préparation de toutes les autres substances chimiques, n'a pu jusqu'à notre époque se développer dans notre pays qu'en une certaine mesure, par suite de sa situation géographique défavorable et de son manque de matières premières nécessaires, en particulier de la houille. Cette industrie ne peut songer qu'à satisfaire la consommation indigène, l'exportation lui est fermée à cause des gros frais de transport et des emballages coûteux et aussi par le fait que la concurrence étrangère travaille dans de meilleures conditions économiques; les bénéfices que l'on peut réaliser dans une fabrication de ce genre sont nécessairement limités, d'autant plus que les méthodes sont connues de longue date et que les rendements ne peuvent guère être améliorés au delà de la limite atteinte.

Aussi voyons-nous la grande industrie chimique représentée à notre exposition par une seule maison, celle de MM. Schnorf Frères, à Uetikon (Zurich), qui a su se maintenir et prospérer au milieu des grandes difficultés de sa situation, grâce à l'énergie, au savoir de ses chefs, ainsi qu'à une sage et excellente administration ; on ne saurait trop faire ressortir les services qui ont été rendus aux autres industries chimiques par cet établissement.

Si nous voulons donc jeter un coup d'œil sur le développement de la grande industrie chimique en Suisse, nous n'avons qu'à résumer l'historique de la maison Schnorf frères et à comparer son développement actuel à celui qu'elle avait déjà atteint lors de l'Exposition de Zurich (1883).

Une première fabrique d'acide sulfurique fut créée à Uetikon au commencement du siècle, mais elle ne réussit pas à prospérer; elle fut ensuite, en 1818, transformée en une petite fabrique de produits chimiques et spécialement de sulfate de cuivre que l'on préparait en utilisant les vieilles monnaies; puis on y installa de nouveau une petite chambre de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique, et en 1830 on y adjoignit la préparation industrielle du sulfate et du carbonate de soude. Tant que l'on ne possédait comme moyen de transport que le roulage, on ne pouvait songer à un développement de cette industrie, forcée de s'approvisionner au loin de ses matières premières, telles que le soufre, le salpêtre, le sel marin, etc. Mais à mesure que les moyens de transport se transformaient et s'amélioraient, en particulier depuis l'ouverture de la ligne de chemin de fer Zurich-Bâle, on vit les affaires augmenter et se développer de plus en plus.

Pour arriver au résultat atteint par la fabrique d'Uetikon, il n'en fallait pas moins des aptitudes spéciales et une grande connaissance des conditions d'une bonne exploitation, car cinq autres fabriques créées dans la première moitié du siècle à Horgen, Wädensweil, Winterthur, Schweizerhall et Aarau, ne purent subsister, et plus récemment deux établissements organisés à Wyhlen et à Altstetten eurent le même sort.

Le principal produit parmi ceux que la fabrique d'Uetikon fournit à la Suisse, à l'exception de Bâle et de la Suisse romande, est l'acide sulfurique. Elle fabrique aussi la soude par le procédé Leblanc — le procédé plus récent dit « à l'ammoniaque » ne pouvant être exploité avantageusement dans notre pays — ainsi que tous les produits qui rentrent dans ces deux importantes fabrications, tels que les acides nitrique, chlorhydrique, sulfureux, les sulfates, le sel de Glauber, la soude cristallisée et la soude calcinée; elle prépare encore les sels d'alumine, de fer, d'étain, de zinc, etc., qui trouvent leur emploi dans la teinture, le blanchiment, l'impression, les fabriques de papier, etc.; elle s'occupe depuis 1883 de la fabrication des engrais, des superphosphates de phosphorite et d'os, et elle a été la première à fabriquer l'acide phosphorique liquide d'une concentration de 20 %, qui sert à l'amélioration des purins et à d'autres usages.

La grande industrie chimique dans son ensemble n'a pas fait de progrès marquants en tant qu'applications de nouvelles découvertes ou transformations de procédés depuis 1883, mais elle a dû s'efforcer, pour pouvoir se maintenir malgré la baisse continuelle des prix de vente, de réduire constamment ses frais de fabrication.

Le tableau suivant montre dans quelle mesure s'est effectuée cette baisse qui a eu naturellement son influence sur les prix de tous les autres produits chimiques.

Prix moyen les 100 kilos.

	1883	1896
Acide sulfurique à 66° B.	12 »	8 50
— nitrique à 36° B.	48 »	30 »
— chlorhydrique	7 50	7 »
Sel de soude à 98 99 %	21 »	13 50
Cristaux de soude	10 50	7 50
Sel de Glauber	11 »	5 50
Chlorure de chaux	23 » 1884	22 »
Sulfate de fer	10 »	6 50
— de cuivre	59 »	49 »

1) Extrait du Rapport technique publié par ordre du Haut Conseil Fédéral Suisse.

Les chiffres suivants font ressortir le développement depuis 1883 de l'ensemble de la fabrication de MM. Schnorf frères :

	1883 (1)	1896
Production totale en tonnes..	9.000	25.000
Valeur totale en francs.....	900.000	1.500.000
Matières premières tirées de l'étranger, principalement de France, d'Allemagne et de Belgique, en tonnes.....	»	18 à 20.000
Valeur totale de ces matières premières en francs.....	600.000	1.000.000
Droits d'entrée payés sur lesdites.....	5.000	8.000
Ouvriers.....	110	180
Employés	6	10
Chimistes.....	2	3
Chaudières à vapeur..... ..	2	6
Surface totale de chauffe.....	170 m²	500 m²
Moteurs.....	6	8
Chevaux-vapeur.....	55	80
Surface des bâtiments.....	1 hect.	14.000 m²

C'est principalement la production de l'acide sulfurique qui s'est développée considérablement depuis 1883 par suite de la consommation croissante des engrais dont la maison d'Uetikon a entrepris cette même année la fabrication ; elle entre naturellement pour une bonne part dans les augmentations données par le tableau ci-dessus; à quelques exceptions près, les autres produits sont restés à peu près stationnaires.

Pour ce qui concerne l'acide sulfurique, la production est montée de 6 à 7000 tonnes qu'elle était en 1883 à 16000 tonnes (acides des chambres); elle est fournie actuellement par quatre systèmes de chambres de plomb d'une contenance de 16000 m³, tandis qu'en 1883 elle était fournie par deux systèmes de chambres d'une contenance de 8820 m³; un cinquième système en construction permettra prochainement d'élever la production à 30000 tonnes.

Il a été apporté, dans l'établissement des systèmes de chambres de plomb, des perfectionnements qui permettent une absorption plus complète des gaz, qui en limitent la perte à un minimum ne pouvant plus nuire aux cultures des champs avoisinants et abaissent la consommation du charbon et de l'acide nitrique.

Les industries chimiques demandant de plus en plus des acides sulfuriques très concentrés, renfermant de 96 à 98 % d'acide monohydraté, on a apporté aussi des perfectionnements dans le matériel de concentration des acides; c'est ainsi qu'à Uetikon on concentre l'acide dans des récipients en platine doré, ce qui réduit la déperdition du platine.

La fabrication de l'acide nitrique a aussi augmenté depuis 1883 par suite de la consommation du mélange sulfo-nitrique pour la préparation des explosifs et de la soie artificielle; on a aussi apporté dans cette fabrication quelques perfectionnements, spécialement pour ce qui concerne la concentration des acides.

La production de l'acide chlorhydrique en revanche ne s'est pas développée ; la transformation en soude du sulfate de soude que l'on obtient comme sous-produit ne laisse pas de bénéfices et les autres débouchés sont peu importants; il en est de même d'un certain nombre de sels métalliques et de produits chimiques employés dans le blanchiment, la teinture et l'impression ; on a adjoint à ces anciennes fabrications celles du sulfate d'alumine pur et du sulfate d'ammoniaque, ce dernier retiré des eaux des usines à gaz.

Si la fabrique d'Uetikon est le seul établissement s'occupant en Suisse de la fabrication de l'acide sulfurique et de la soude, il existe encore un certain nombre de fabriques produisant les sels de fer, d'étain, de zinc, de cuivre, les cristaux de soude, en un mot la plupart des produits chimiques proprement dits. Parmi les industries nouvelles qui se sont installées en Suisse depuis 1883, nous signalerons entre autres la fabrique de chlorate de potasse à Vallorbes, des fabriques d'acide carbonique liquide (E. Bürgin, à Bâle; la « Carbonique suisse » (à Zurich et à Berne), ainsi qu'une fabrique d'eau oxygénée (Georges Flipo et Cie, Ls Salzmann et Cie, successeurs, à Othmarsingen), produit servant au blanchiment.

Le développement de la grande industrie chimique, tel qu'il apparaît lorsqu'on compare sa force de production actuelle à celle qu'elle atteignait lors de l'Exposition de Zurich, n'est pas sans avoir été soumis à quelques fluctuations dont on trouve le détail dans le *Bericht über Handel und Industrie der Schweiz*.

Outre MM. Schnorf frères, dont nous venons de parler, quelques fabricants de produits chimiques proprement dits ont pris part à notre Exposition.

M. E. Bürgin, à Bâle, fabricant d'acide carbonique liquide, a exposé les cylindres métalliques au moyen desquels on transporte et on utilise ce produit.

La plus grande partie de sa production, qui comporte environ 24000 k. par an, est utilisée par les brasseurs et débitants de bière, et le reste trouve son emploi chez les fabricants d'eaux gazeuses ainsi que dans l'industrie chimique; la fabrication a décuplé depuis la création de cette maison en 1884 et le prix de l'acide carbonique liquide, qui était alors de 3 fr. 50 le kilogramme, n'est plus aujourd'hui que de 1 fr. 25.

MM. G. Flipo et Cie Ls Salzmann et Cie, successeurs), à Othmarsingen, nous ont présenté l'hydrate de baryte et le blanc fixe ainsi que l'eau oxygénée avec la démonstration de tous les emplois que l'on peut faire de ce puissant décolorant dans le blanchiment de la laine, de la soie, de la paille, des plumes, etc. Cette maison, créée en 1894, peut produire jusqu'à 6000 k. par jour d'eau oxygénée à 10-12 volumes; elle travaille actuellement à raison de 2000 k., ce qui lui permet de satisfaire sa clientèle suisse s'occupant du blanchiment de la soie et de la paille.

Ce produit lutte en Suisse contre celui qui est fourni par la concurrence allemande et française, lequel n'a que 2 fr. de droit d'entrée à payer; d'autre part, il ne peut être exporté en Italie, le droit d'entrée étant pour ce pays de 4 fr. les 100 k., ce qui représente 12 % environ de la valeur. Il a aussi à lutter contre un autre produit de provenance anglaise, le peroxyde de sodium.

Nous avons encore à signaler, dans le Groupe 28, la présence de deux maisons qui, à côté de la fabrication des produits pharmaceutiques dont il sera question dans la seconde partie de ce rapport, s'occupent aussi de la préparation de produits pour l'industrie.

L'important établissement de M. B. Siegfried, à Zofingue, fournit aux industries de l'apprêt, de l'impression, de la teinture, de l'électro-chimie, des liqueurs et des parfums, les produits qui leur sont

(1) *Bericht über Gruppe* 15. *Chemische Industrie, von Prof. Dr Lunge*. Zürich, 1884, p. 18.

nécessaires; il fournit aussi aux laboratoires scientifiques les produits pour les recherches chimiques et rend ainsi service à nos écoles de chimie qui sont de ce fait moins tributaires de l'étranger. La vitrine de cet exposant renfermait une fort belle collection de produits chimiques, organiques et inorganiques, dont la nomenclature serait trop longue.

M. B. Siegfried occupe pour la totalité de sa production, dont les 2/3 sont consommés en Suisse, 75 à 80 ouvriers, 22 employés et 4 chimistes.

La maison beaucoup moins importante de M. le Dr Alf. Curchod, à Nyon, fondée en 1892, s'occupe, en dehors de la fabrication des produits pharmaceutiques et des parfums synthétiques, de celle des substances destinées à la photographie et à l'agriculture, c'est-à-dire de la préparation des divers remèdes et insecticides dont la viticulture a eu malheureusement depuis quelques années à faire un si fréquent usage. Les matières premières employées sont pour la plupart tirées de l'étranger, en particulier de l'Allemagne; cette maison exporte les 2/3 de sa fabrication.

La fabrique de produits chimiques de Schweizerhall (Bâle), sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir à propos des engrais, a aussi exposé un certain nombre de produits chimiques pour l'industrie, tels que des cristaux de soude, du chlorure de zinc, du phosphate de soude qu'on utilise dans la teinture de la soie, du silicate de soude, des sulfates de cuivre, de fer, de soude, du sulfocyanure d'alumine qui trouve son emploi dans la teinture et dans l'impression.

En ne tenant compte que des établissements soumis à la loi fédérale sur les fabriques, on constate que l'industrie des produits chimiques proprement dits était incomplètement représentée à notre Exposition, car on compte en Suisse encore une dizaine d'autres maisons s'occupant de la fabrication des produits en question. Parmi celles-ci nous citerons, dans le canton de Glaris, MM. Marty et Cie, à Ennenda, et Caspar Streiff, à Mitlödi, qui fournissent aux imprimeurs glaronnais les produits nécessaires à leur industrie; MM. Dietrich et Cie, à Zurich, qui s'occupent en partie des mêmes articles; C. Dändliker, à Jona (Saint-Gall.); Ed. Siegwart, à Pratteln (Bâle).

Une seule fabrique d'acide carbonique liquide était représentée, tandis qu'on en compte encore quatre en Suisse, parmi lesquelles celles de la « Carbonique Suisse », à Zurich et à Berne, de MM. Émile Grote et Cie, à Bâle, et de M. Schmid, à Zurich. La production totale de la Suisse en cet article s'élèverait à 300 000 k. environ par an, dont la plus grande partie est consommée dans le pays. Enfin, la Société électrolytique de Vallorbes (Vaud), fondée en 1889, fabrique avec succès par voie électrolytique le chlorate de potasse ainsi que les persulfates; elle exporte presque toute sa production de chlorate qui atteint en importance la dixième partie de la production totale en cet article.

Cette liste est sans doute incomplète, mais elle montre cependant à peu près quelle est la proportion des exposants et des non-exposants pour ce qui concerne les maisons d'une certaine importance.

Nous ne possédons pas des données suffisamment complètes pour établir d'une manière exacte la valeur de la production totale dans la classe des produits chimiques dont nous venons de parler; mais d'après celles que nous avons entre les mains, nous pouvons constater que la production a augmenté d'une manière très sensible depuis 1883, soit par l'établissement de nouvelles fabriques, soit par l'augmentation croissante du chiffre d'affaires de la plupart des anciennes maisons.

L'industrie suisse est loin de fournir à notre pays la totalité des produits chimiques qu'il consomme; c'est ce qui ressort clairement du tableau suivant donnant, d'après les statistiques officielles, les quantités des principaux produits chimiques à l'importation, quantités auxquelles nous avons réuni celles de l'exportation.

	ANNÉES	IMPORTATION		EXPORTATION	
		EN 100 KIL.	EN FR. 1000	EN 100 KIL.	EN FR. 1000
Soude calcinée	1885	30.688	614	211	4
	1890	49.186	787	2	»
	1895	60.015	690	»	»
Soude et potasse caustiques, lessives de soude et de potasse	1885	13.990	1259	»	»
	1890	11.568	810	18	11
	1895	22.933	619	105	4
Potasse (carbonate de potassium)	1895	2.709	116	18	1
Acide sulfurique	1885	39.316	393	1233	18
	1890	24.388	219	2030	21
	1895	39.979	320	729	9
Acide chlorhydrique	1885	28.344	227	811	13
	1890	31.102	249	1454	15
	1895	49.760	299	890	11
Acide nitrique	1895	2.878	121	»	»
Chlorure de chaux	1890	18.307	366	146	5
	1895	11.078	233	137	4
Sulfates de cuivre, de fer et de zinc	1892	7.493	202	2738	47
	1895	9.800	309	1797	26
Sels d'étain	1895	945	85	320	32

Si l'industrie étrangère importe en Suisse des quantités aussi considérables, cela ne vient pas de ce que notre industrie est inférieure au point de vue de l'outillage et n'est pas à la hauteur des progrès actuels : le reproche serait absolument injustifié; ce fait provient des causes que nous avons énumérées dans notre introduction, causes dont l'effet pourrait être atténué dans une certaine mesure en donnant satisfaction aux vœux exprimés par les fabricants eux-mêmes, vœux que nous allons résumer.

Il faudrait, en premier lieu, en tenant compte de la situation exceptionnellement défavorable de la Suisse au point de vue de l'approvisionnement des matières premières, que les frais de transport, spécialement des minéraux que l'on ne trouve pas en Suisse et de la houille, fussent réduits dans une notable proportion; l'existence d'une grande partie de l'industrie suisse d'une manière générale, et non pas seulement de l'industrie chimique, dépend du prix de la houille, et il est de toute nécessité d'arriver à l'abaisser par des réductions dans les tarifs de transport; la question des tarifs de transport est pour le développement de notre industrie une question capitale et absolument urgente à résoudre.

D'autre part, toutes les matières premières, ainsi que les produits dont la fabrication est impossible en Suisse, doivent être exonérés des droits d'entrée; nous savons que la plupart payent un droit très minime, mais il en est encore sur lesquels on pourrait faire une réduction, d'autant plus que la manière qui paraît peu équitable de percevoir les droits sur le brut, au lieu de les percevoir sur le net, les augmente encore.

Sans entrer dans la voie d'un protectionnisme exagéré, ne pourrait-on pas obtenir tout au moins la réciprocité dans l'établissement des droits d'entrée en pays étrangers, pour les produits chimiques dont la fabrication a pu s'installer en Suisse?

Enfin, certains fabricants demandent que les gouvernements cantonaux soient plus coulants au point de vue des impôts pour les industries qui, en résumé, contribuent à la prospérité des localités dans lesquelles elles sont exploitées.

Il est du reste réservé sans doute à l'industrie des produits chimiques proprement dits de se développer en Suisse dans un avenir prochain, par suite de la généralisation des méthodes électro-chimiques pour leur fabrication; notre pays se trouvera alors dans une meilleure situation, l'énergie électrique pouvant y être obtenue à très bas prix grâce à l'utilisation de la force motrice empruntée à nos nombreuses chutes d'eau. Il existe déjà des industries chimiques en Suisse qui travaillent électro-chimiquement, et lorsque ces lignes paraîtront, il s'en sera probablement créé de nouvelles; cette utilisation des forces naturelles viendra, il faut l'espérer, compenser en partie les conditions défavorables dans lesquelles nous nous trouvons actuellement et donner un nouvel essor à notre développement industriel.

2. — Matières colorantes artificielles.

De toutes les industries chimiques pratiquées dans notre pays, c'est sans contredit celle des matières colorantes artificielles qui est la plus importante sous tous les rapports; son chiffre d'affaires, le personnel qu'elle occupe, les découvertes enfin qui ont été faites dans cette branche intéressante de la chimie organique la mettent au premier rang. Elle tient même un rang fort honorable dans la production du monde entier, puisque, sur les 125 millions de francs auxquels on l'estime, la Suisse fournit pour sa part plus de 16 millions, ce qui représente environ la totalité de la production anglaise et française, et la cinquième partie de la production allemande.

Si l'on ajoute à ce chiffre celui qui résulte de la fabrication des autres produits chimiques dérivés du goudron de houille, tels que les médicaments, parfums et autres substances diverses dont la fabrication est également pratiquée par les fabricants de matières colorantes artificielles, on peut estimer la production totale de notre pays en ces articles à 19-20 millions de francs.

L'industrie dont nous parlons est, comme on le sait, essentiellement une industrie d'exportation; on peut estimer, en effet, que la consommation indigène n'absorbe que la quatorzième partie de sa production. Sauf pendant une période de quelques années, après 1885, époque à laquelle on a dû abandonner en Suisse la fabrication de l'alizarine, l'industrie des matières colorantes artificielles, déjà très développée lors de l'Exposition de Zurich, a continué sa marche ascendante d'une manière réjouissante.

Il suffirait, d'après ce que nous venons de dire, pour se rendre exactement compte du progrès constant du chiffre d'affaires réalisé dans cette branche, à part les années exceptionnelles que nous venons de signaler, d'établir d'après la statistique la valeur de l'exportation depuis 1883; malheureusement, la chose n'est pas possible par le fait des modifications apportées à diverses époques dans les rubriques concernant les produits de cette industrie et de certaines confusions dans leur classement. Nous nous contenterons donc d'indiquer, d'après les renseignements que nous devons à l'obligeance de M. le Dr Geering, la valeur totale de l'exportation depuis 1885 des matières colorantes, en y faisant rentrer, non seulement l'exportation des couleurs dérivées du goudron de houille, y compris l'alizarine, mais encore celle des extraits de bois.

Il faut remarquer que, depuis 1887, l'exportation de l'alizarine est nulle et que, d'autre part, celle des extraits de bois a beaucoup diminué depuis 1890 et n'entre en ligne de compte en 1895 que pour une valeur de 500 000 fr. environ.

Exportation en	
1885	8.898.000 fr.
1886	8.378.000
1887	8.573.000
1888	8.529.000
1889	10 077 000
1890	10.776.000
1891	11.597.000
1892	13.085.000
1893	13.472.000
1894	14.486.000
1895	15.301.000

Si l'on tient compte encore du fait que le prix des matières colorantes artificielles a constamment baissé depuis un certain nombre d'années, et cela dans une forte proportion, comme le montrent les chiffres suivants, indiquant depuis 1888 la valeur moyenne du quintal métrique déclarée à l'exportation, on voit que la production de cette branche importante de nos industries chimiques s'est considérablement développée.

Valeur déclarée en	Quintal métrique.
1888	732 fr.
1889	720
1890	667
1891	635
1892	618
1893	629
1894	615
1895	590

On peut dire que la Suisse a, dès le début des couleurs d'aniline, pris part au développement gé-

néral de cette industrie, car c'est en 1859, une année seulement après l'apparition des premières couleurs artificielles, qu'une maison de Bâle, qui fabriquait depuis 1856 les extraits de bois de teinture, installait la fabrication de ces produits destinés à un si bel avenir.

Il a été publié, à l'occasion de l'Exposition de Zurich, un catalogue spécial de l'exposition collective des fabricants suisses de couleurs artificielles (Bâle, imprimerie Schweighauser, 1883) dans lequel on trouve indiqués les progrès réalisés en Suisse dans cette industrie jusqu'à cette époque; aussi n'y reviendrons-nous pas et nous bornerons-nous à rendre brièvement compte de la suite de ce développement.

Il va sans dire que la science, source première du développement industriel, revêt un caractère d'internationalité dont elle ne saurait être privée; si donc, nous voulons parler plus spécialement des découvertes faites en Suisse dans le champ des matières colorantes artificielles, ce n'est nullement dans le but d'établir une classification quelconque des découvertes par nationalité, ce qui serait d'un chauvinisme exagéré, mais bien dans celui de montrer la part que les principales maisons exploitant chez nous cette industrie ont pris au mouvement général en mettant à profit les connaissances scientifiques de notre époque.

Sans pouvoir entrer dans les détails, ce qui nous entraînerait assurément trop loin, nous nous contenterons de signaler les découvertes qui nous paraissent avoir une certaine importance, soit par elles-mêmes, soit par les nouveaux produits qu'elles peuvent avoir donné l'idée de préparer ensuite, et nous mettrons en regard de chacune d'elles la date approximative à laquelle elle a été faite, ainsi que le nom de la maison et du chimiste auxquels on la doit.

Deux intéressantes synthèses ont déterminé, en 1883, une phase nouvelle dans la préparation des couleurs d'aniline en provoquant, d'une part, l'obtention de nouveaux colorants (Violet cristallisé, Bleu Victoria, Auramine, Violet acide 7B, etc.), d'autre part, l'amélioration des rendements pour des couleurs préparées jusque-là par des procédés moins rationnels. L'une de ces synthèses est basée sur l'emploi de l'hydrol (tétraméthyldiaminobenzhydrol), qui, par condensation avec la diméthylaniline et oxydation subséquente, fournit l'hexaméthylrosaniline (Bindschedler et Busch — Dr A. Kern); cette synthèse, quoique abandonnée longtemps, a été ensuite la base d'un grand nombre de brevets pris en Allemagne. La seconde, due à H. Caro, de la Badische Anilin- und Sodafabrik à Ludwigshafen, est basée sur un procédé de condensation directe de la cétone de Michler.

On entrevit ensuite la possibilité de préparer au moyen de la formaldéhyde les bases méthanes qui, par oxydation, se transforment en matières colorantes de la série de la rosaniline (P. Monnet et Cie — Dr Zimmermann, 1885), mais cette nouvelle méthode synthétique, qui a porté depuis beaucoup de fruits, n'a été utilisée industriellement qu'à partir du moment où la formaldéhyde est devenue suffisamment bon marché; on voit alors apparaître le Violet au chrome (Jean-Rod. Geigy et Cie — T. Sandmeyer, 1889), acide triphénylméthane-trioxytricarbonique, plus tard le Violet 6B, le Bleu Helvétia, etc. (1890 et 1892).

Weinmann découvrit (Pli cacheté déposé à la Société industrielle de Mulhouse, 1887) un procédé pour la préparation de colorants du triphénylmétane par oxydation d'un mélange de tétraméthyldiaminotriphénylméthane avec des amines aromatiques, ce qui donna lieu, lorsqu'on arriva à préparer industriellement ce composé en utilisant la formaldéhyde, à la synthèse de la Fuchsine et d'autres matières colorantes de la série du triphénylméthane (Pli cacheté déposé à la Société industrielle de Mulhouse, par J. Walter, 1887). La Pyronine fut ensuite obtenue simultanément à Bâle (Gerber et Cie — Dr Zimmermann, 1889) et en Allemagne (A. Leonhardt et Cie — Fr. Bayer et Cie). Jusqu'en 1889, on utilisait pour la préparation de l'Auramine (Caro et Kern) un gaz dangereux, le phosgène, dont on avait installé pour la première fois à Bâle (Bindschedler et Busch) la fabrication industrielle, malgré les grandes difficultés qu'elle présentait, lorsqu'on découvrit un nouveau procédé de préparation de cette belle matière colorante consistant à traiter le tétraméthyldiaminodiphénylméthane par le soufre et par l'ammoniaque (Dr Adolphe Feer). Cette découverte, suggérée sans doute par les travaux antérieurs de Kern, est intéressante à noter, puisqu'elle entraînait la suppression dans cette réaction d'un composé aussi toxique que le phosgène.

Le premier emploi du sesquioxyde de soufre pour oxyder les leucobases, tout en introduisant en même temps du soufre dans la molécule, a été fait à propos de la préparation d'un Rouge méthylène (Jean-Rod. Geigy et Cie — T. Sandmeyer, 1892).

Les recherches faites dans la classe des Rhodamines, belles matières colorantes rouges, découvertes en 1889 en Allemagne par un de nos compatriotes, M. Cérésole, ont conduit à la préparation dans notre pays de quelques représentants intéressants de cette série. Telles sont la Rhodamine S, dérivée de l'acide succinique (Société pour l'industrie chimique — R. Gnehm, 1888), les Anisolines, rhodamines pentaalcoylées (P. Monnet), qui sont constituées, d'après les travaux de Schmid et en Allemagne du Dr Bernthsen, par des éthers carboxyliques, ainsi qu'une marque très importante, la Rhodamine 6G (Société pour l'industrie chimique — Dr J. Schmid — Dr H. Rey); les fabriques bâloises Bindschedler ont introduit aussi des perfectionnements intéressants dans la fabrication des Rhodamines.

Dans la série de la Gallocyanine (Durand Huguenin et Cie — Horace Koechlin), déjà connue en 1883, nous avons à signaler le Prune (Kern et Sandoz, 1886) et la Muscarine, constituée par un Bleu de Meldola hydroxylé (Durand Huguenin et Cie — Sarrauw, 1885); ces matières colorantes prennent naissance en substituant dans la réaction l'acide gallique, soit par son éther, soit par le dioxynaphtalène 2.7.

En sulfonant le produit de la réaction de l'aniline sur la Gallocyanine, on constata la formation d'une très belle matière colorante bleue, le Bleu Dauphin (Kern et Sandoz, 1887) et cette réaction a été utilisée depuis pour la préparation de plusieurs autres produits, parmi lesquels le Vert solide M, etc. (Durand Huguenin et Cie — Bierer, 1894).

On a trouvé que les oxazines donnent avec les phénols des produits de condensation bien définis, et l'étude de cette réaction a conduit à la préparation de nouvelles matières colorantes intéressantes, les Gallazines et Phénocyanines (Durand Huguenin et Cie — Ch. de la Harpe, 1894).

En faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur la diphénylnaphtylène-diamine 2.7, on a préparé les

Bleus de Bâle (Durand Huguenin et Cie — Dr Annaheim) et, en substituant à la base ci-dessus la diphényl-*m*.-phénylène-diamine, on est arrivé à une classe de colorants bleus d'une grande importance, les Indazines (Durand Huguenin et Cie, 1886).

La première couleur substantive dérivée du goudron de houille a été lancée à Bâle en 1883 sous le nom de Jaune soleil, colorant de la série du stilbène (Jean-Rod. Geigy et Cie — J. Walter).

L'année suivante, les colorants azoïques substantifs qui ont donné lieu à un si grand nombre d'applications étaient découverts en Allemagne; quelques nouvelles bases qu'on a essayé d'utiliser dans leur préparation ont toutefois laissé le champ libre à la benzidine et à la tolidine. La préparation du diaminophényltolyle est cependant à signaler comme étant basée sur une réaction nouvelle et très intéressante au point de vue scientifique (Jean-Rod. Geigy et Cie — Sandmeyer, 1888).

La préparation des aminophénols de la série du benzène ou du naphtalène par fusion des amines sulfonées avec la potasse caustique (Société pour l'industrie chimique. — Kussmaul, 1888) a servi de point de départ à la fabrication d'un certain nombre de produits intermédiaires utilisés dans l'industrie des couleurs.

T. Sandmeyer, auquel on doit la découverte d'un grand nombre de réactions, aussi intéressantes au point de vue scientifique qu'à celui de leurs applications industrielles, a trouvé dans l'action du soufre en solution alcoolique et alcaline sur le *p*.-nitrotoluène un procédé de préparation de la *p*.-aminobenzaldéhyde qui est utilisée pour la fabrication des Chromazones (Jean-Rod. Geigy et Cie, 1895). Ses recherches sur l'influence de la position du groupe sulfonique sur la nuance et la solidité des dérivés du triphénylméthane ont conduit à la préparation industrielle de la *p*.-aminobenzaldéhyde-sulfonique, puis de la benzaldéhyde-*o*.-sulfonique au moyen de laquelle on prépare depuis peu une matière colorante bleu vert d'une nuance extrêmement pure, désignée sous le nom d'Erioglaucine (Jean-Rod. Geigy et Cie — T. Sandmeyer, 1896).

Citons enfin, parmi les découvertes faites depuis 1883, celle d'une matière colorante de valeur, la Tartrazine (Société pour l'industrie chimique. — J. H. Ziegler, 1884), un perfectionnement important apporté à la fabrication d'une matière colorante d'un grand emploi, l'Indoïne (Jean-Rod. Geigy et Cie — Ch. Ris et la préparation de nouveaux dérivés du naphtalène, les acides dioxynaphtalène-sulfonique **1.7.4** et dioxynapthoë-monosulfonique **1.7.2.4**, qui trouvent leur emploi comme produits intermédiaires de la fabrication des couleurs (Fabriques bâloises Bindschedler, 1894).

Cet aperçu, que nous avons le regret de ne pouvoir donner d'une manière plus complète, permet de se faire une idée du grand travail intellectuel qui a été accompli depuis 1883 dans notre pays; l'énergie avec laquelle on poursuit dans ce domaine les recherches scientifiques dans les autres pays et tout spécialement en Allemagne, dont nous sommes en partie tributaires au point de vue de l'éducation scientifique dans le champ de la chimie, est bien démontrée par le fait suivant que signalait l'an dernier un journal allemand : « On a découvert et exploité en 1894 142 nouveaux colorants, dont 116 sont considérés comme le résultat de découvertes allemandes, 15 proviennent de Suisse et 11 seulement des autres pays (France et Angleterre). »

Les fabricants de matières colorantes ont été généralement amenés depuis quelques années à s'occuper aussi des nouveaux remèdes et des parfums dont la préparation est basée sur des recherches chimiques rentrant dans le même genre de spéculations. Quoique un certain nombre de produits nouveaux aient vu le jour en Suisse, nous ne saurions dire cependant qu'il se soit fait dans ce domaine beaucoup de découvertes bien importantes dans notre pays; mais le champ est vaste, il est à peine défriché, et rien ne s'oppose à ce que la fabrication de ce genre de produits se développe dans l'avenir grâce à des découvertes autochtones.

Nous pouvons cependant signaler, dans cet ordre d'idées, la Résorcine médicinale, le Chlorure d'éthyle, anesthésique local, fort apprécié des chirurgiens (P. Monnet), les Salols préparés d'abord par Nencki (1886), qui en découvrait les précieux effets, et exploités industriellement en Suisse par Durand Huguenin et Cie, en Allemagne par de Heyden, puis le Gallano (Durand Huguenin et Cie), l'Airol, qui doit remplacer l'iodoforme (Hoffmann, Traub et Cie, 1895), des perfectionnements apportés à la fabrication de la Saccharine (P. Monnet; Société pour l'industrie chimique) ainsi que des procédés nouveaux pour sa préparation (Fabriques bâloises Bindschedler).

Si, d'une manière générale, beaucoup de remèdes nouveaux ont été introduits dans le commerce depuis 1883, il faut ajouter que sur le nombre la majeure partie n'a été utilisée que d'une manière passagère et qu'on a reconnu que plusieurs d'entre eux ne présentaient pas les avantages annoncés. Il semble qu'il y a dans cette branche de l'industrie chimique trop de précipitation à lancer dans le commerce et à préconiser par des réclames intempestives tel ou tel nouveau produit; les médecins n'ont matériellement pas le temps d'essayer toutes les nouveautés qui sont destinées à se chasser l'une l'autre, et cette manière de procéder est certainement au détriment de l'industrie. Il faudrait arriver à ne donner un laissez-passer qu'aux produits qui auraient été soumis dans un institut spécial à un contrôle sérieux; on rendrait ainsi service, croyons-nous, non seulement aux consommateurs, mais aussi aux fabricants eux-mêmes.

La fabrication des matières colorantes artificielles et des dérivés du goudron de houille a subi depuis 1883 quelques fluctuations dont on trouve l'exposé dans le *Bericht über Handel und Industrie der Schweiz* à partir de 1883.

Cette industrie était représentée dans notre Groupe d'une manière tout à fait remarquable, grâce surtout à l'exposition collective bâloise composée des maisons Jean-Rod. Geigy et Cie, L. Durand Huguenin et Cie et de la Société pour l'industrie chimique, auxquelles nous devons une reconnaissance toute particulière pour leur précieuse participation.

Cette collectivité, qui avait renoncé au concours, nous a présenté toute la série des substances (benzène, naphtalène, anthracène, aniline, acide phénique, résorcine, benzaldéhyde, etc.) que l'on retire du goudron de houille par des manipulations souvent longues et compliquées, ainsi que les autres matières premières (acides inorganiques et organiques, soude, iode, sels divers) qui servent ensuite à la synthèse des matières colorantes aux nuances les plus délicates et les plus vives, des médicaments tels que l'antipyrine, le salol, la phénacétine, des parfums tels que l'héliotropine, la néroline, l'essence de mirbane,

et même d'une substance qui trouve son emploi dans la préparation des sucreries, la saccharine.

La maison Jean-Rod. Geigy et Cie a été fondée à Bâle en 1764; elle a entrepris dès 1856 la fabrication des extraits de bois dont nous parlerons dans le chapitre suivant et, en 1859, celle des couleurs d'aniline; cette dernière a été placée, pendant les années 1860-1863, sous la raison sociale J.-J. Müller et Cie, dirigée par M. Müller-Pack. Cette maison occupe actuellement 18 chimistes et 324 ouvriers et contremaîtres et possède depuis 1889 une succursale en Russie, et depuis 1893 une succursale en France.

On remarquait dans la belle exposition de MM. Jean-Rod. Geigy et Cie, parmi les matières colorantes brevetées par cette fabrique dans les dernières années, le Bleu Helvétia à la nuance exquise, constitué par le sel de soude de l'acide triphényl-p.-rosaniline-trisulfonique, l'Orangé Chicago, dérivé du nitroso-stilbène-disulfonique, l'Azochromine phénol-azopyrogallol, le Rouge et le Bleu chromazones dérivés de l'acide benzaldéhyde-azo-dioxynaphtalène-disulfonique, et parmi les dernières créations l'Erioglaucine et l'Eriocyanine, nouveaux colorants appartenant à la classe du triphénylméthane.

La maison de MM. L. Durand Huguenin et Cie, fondée en 1871 à Bâle, après pendant les 25 années de son existence une place importante parmi les fabriques de couleurs d'aniline; elle occupe actuellement à Bâle 8 chimistes et 148 ouvriers et contremaîtres et possède une succursale à Saint-Fons depuis 1881 et une moins importante à Huningue depuis 1886. Ces fabricants ont exposé leurs colorants artificiels tels que l'industrie les emploie et non pas, contrairement à l'usage généralement adopté, des produits spécialement purifiés en vue d'une exposition; il en ont illustré d'une manière toute particulière les diverses applications en montrant, par des échantillons teints et imprimés, les belles nuances qu'il fournissent sur les divers tissus, sur le cuir, le papier et les fleurs artificielles. Nous y trouvons les Gallocyanines, ou Violets solides, la Gallazine et les Phénocyanines, matières colorantes bleues, solides sur tissus mordancés au chrome, les Coréines, résultant de l'action du diéthylamino-azo-benzène ou de son dérivé sulfonique sur l'acide gallamique, et qui teignent en bleu violacé le coton, la soie et la laine mordancés au chrome, la Céruléine, le bleu de Bâle, le Vert M et la Muscarine qui donne sur coton mordancé au tannin et à l'émétique des bleus violets, des couleurs azoïques telles que la Roxamine dérivée du dioxynaphtalène 2.7, enfin les Jaunes Mékong, matières colorantes substantives obtenues au moyen du dioxydiphénylméthane.

Cette même maison nous présente encore des échantillons de son « oxyoel » destinée à remplacer l'huile pour rouge turc et obtenue en éliminant les groupes sulfoniques de l'acide sulforicinique par une ébullition prolongée de l'huile pour rouge turc avec de l'eau.

MM. L. Durand Huguenin et Cie s'occupent en outre de la fabrication des produits pharmaceutiques; aussi trouvons-nous dans leur vitrine leurs spécialités les plus connues, telles que le Salol, le Bétol, le Crésalol, le Gallanol, anilide de l'acide gallique, employé pour combattre l'eczéma et le psoriasis, et le Gallobromol, microbicide et antiseptique.

La Société pour l'industrie chimique à Bâle est une société par actions qui a succédé en 1885 à la maison Bindschedler et Busch, laquelle avait succédé elle-même en 1873 à la maison A. Clavel fondée en 1864; elle occupe actuellement 400 à 450 ouvriers et contremaîtres et 22 chimistes.

La vitrine de cette importante maison renfermait une belle série de produits intermédiaires servant dans sa fabrication, puis un très brillant ensemble de colorants artificiels remarquables par leurs belles formes cristallines et leur éclat métallique; ce sont les Violets et Verts cristallisés bien connus, les Rhodamines parmi lesquelles la Rhodamine G, produit de l'éthérification de la diéthylrhodamine au moyen de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, la p.-Fuchsine, produite par l'électrolyse du p.-nitrodiaminotriphénylméthane, le Rouge d'anthracène obtenu en copulant le dérivé tétrazoïque de la p.-nitrobenzidine avec l'acide naphtolsulfonique 1.4 et l'acide salicylique, l'Auramine G, chlorhydrate d'iminodiméthyldiaminoditolylmethane, la Tartrazine, le Bleu Victoria, le Bleu glacier, chlorhydrate de diméthyldiaminoditolyldichlorphénylméthane, des Bleus directs dérivés de la dianisidine et de la tolidine, des Gris directs dérivés de l'acide dioxynaphtoë-monosulfonique, du Noir d'anthracène, etc.

La Société pour l'industrie chimique a exposé en outre quelques produits pharmaceutiques parmi lesquels la Malakine, qu'on obtient par l'action de l'aldéhyde salicylique sur la p.-phénétidine et qu'elle recommande comme antirhumatismal et fébrifuge.

En dehors de la collectivité bâloise, on remarquait encore la Société chimique des usines du Rhône qui a succédé en 1895 à la maison Gilliard, P. Monnet et Cartier, dont l'un des établissements, l'*Usine de la Plaine*, avait été fondé dès 1868 par M. P. Monnet. Cette maison, qui a transporté en 1881 une partie de sa fabrication à Saint-Fons (Rhône), nous montre les matières colorantes qu'elle fabrique à La Plaine, les belles couleurs de résorcine aux vives nuances, les Anisolines et les Trianisolines d'une nuance rouge plus bleuâtre que les Rhodamines et qui ont été découvertes par M. P. Monnet en faisant réagir les halogènes alcoylés sur les tétra-alcoylrhodamines. Parmi les produits pharmaceutiques, nous signalerons la Résorcine médicinale, le Phénol synthétique en cristaux absolument blancs et, dans des ampoules spéciales, le Chlorure d'éthyle. Les Usines du Rhône s'occupent aussi de la fabrication des parfums tels que le Rhodinol, le Roséol, l'Aubépine, l'Héliotropine; elles nous montrent la valeur comparative de la Vanilline artificielle et de la vanille naturelle, 4 grammes de la première équivalant à 250 grammes de vanille de Bourbon. Nous trouvons encore dans la belle vitrine de ces exposants la Saccharine fabriquée dans un état de grande pureté et dont le pouvoir sucrant de 6 grammes équivaut à celui d'un bloc de sucre pesant 4 kilogrammes.

Un établissement de fondation plus récente, les Fabriques bâloises de produits chimiques Bindschedler, créé depuis 1892 seulement, s'est développé d'une manière extraordinairement rapide, car il occupe déjà près de 150 ouvriers et 18 chimistes. Cette maison nous présente le fruit de ses recherches dans la classe des Rhodamines dont elle a breveté les produits intermédiaires, les acides dimethyl et diéthylaminométaxylenzylbenzoïques, dans celle des acides dérivés du naphtalène, tels que les acides dioxynaphtalène-monosulfonique 1. 7. 4. et dioxynaphtoë-monosulfonique 1. 7. 2. 4. qui servent à la fabrication de nouvelles matières colorantes inté-

ressantes, ainsi que beaucoup d'autres produits destinés à la teinture et à l'impression. Nous y remarquons entre autres l'Indazurine, la Tartrachromine, la Dioxyrubine, les Rhodamines et la Tartrazine, un Gris direct et, parmi les produits intermédiaires, l'acide o.-sulfanilique préparé d'après une méthode brevetée par les « Fabriques bâloises ».

Les produits pharmaceutiques et les parfums synthétiques sont également représentés dans la vitrine de ces exposants : nous signalerons la Kryofine, un dérivé de la Phénétidine, ainsi qu'un magnifique bloc d'Antipyrine bien cristallisée et bien blanche qui occupait le centre de leur exposition dans laquelle nous remarquons encore la Saccharine préparée au moyen de l'acide thiosalicylique.

Outre les fabriques dont nous venons de parler, il existe en Suisse quatre établissements s'occupant des mêmes fabrications, mais qui n'ont pas participé à notre exposition.

Comme on le voit par les lignes qui précèdent, la fabrication des dérivés du goudron de houille s'est fortement développée dans notre pays, mais il ne faut pas oublier que si, au début, elle a été la source de gros bénéfices, la situation n'est plus la même aujourd'hui. La marge entre les prix de revient et les prix de vente s'est rétrécie de plus en plus, la découverte de produits nouveaux présentant sur ceux qui sont déjà connus un avantage réel, soit comme prix, soit comme emploi, devient de plus en plus difficile ; beaucoup de fabrications ont atteint le maximum du rendement possible; le nombre des colorants étant considérable, l'introduction des nouveautés est chose peu aisée comparativement à ce qui se passait il y a quelque 10 ou 20 ans et la concurrence est intense.

Aussi, pour maintenir cette belle industrie dans la situation encore rémunératrice qu'elle s'est acquise, grâce à l'activité et à la persévérance de ceux qui la pratiquent, l'État doit-il continuer à perfectionner sans cesse notre enseignement supérieur, afin qu'il se maintienne à la hauteur des progrès scientifiques et industriels. L'utilisation des forces naturelles qui abondent dans notre pays rendra dans l'avenir cette industrie moins dépendante du prix des combustibles que nous ne possédons pas, mais il serait bon aussi de décharger autant que possible de tout droit les matières premières et produits intermédiaires que nous sommes obligés de tirer de l'étranger.

Il y aurait lieu d'examiner aussi si certains gouvernements cantonaux ne devraient pas renoncer au monopole sur le sel en faveur de l'emploi industriel; les fabrications qui consomment une quantité un peu considérable de sel ne peuvent pas se développer par le fait de cet obstacle.

On demande aussi que l'État ne perde pas de vue l'intérêt qu'il y a pour notre industrie à être sur tous les marchés étrangers au bénéfice du traitement des nations les plus favorisées.

Enfin, l'industrie des matières colorantes, presque complètement concentrée à Bâle, aurait tout intérêt à voir s'établir dans son voisinage — mais ceci est affaire d'initiative privée — une fabrique des gros produits chimiques qu'elle emploie, tels que les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, le chlore, la soude, etc.

3. — Matières colorantes végétales.

L'industrie des matières colorantes végétales, loin de se développer dans notre pays, a vu depuis 1883 sa production diminuer, quoique bien des progrès aient été réalisés dans la fabrication. Cela tient à des causes multiples contre la plupart desquelles la lutte semble difficile, sinon même insurmontable.

Les matières colorantes artificielles, à mesure qu'on arrivait à les produire à meilleur marché et dans des conditions présentant la solidité requise, ont détrôné peu à peu, grâce aussi à la grande facilité de leur emploi, un certain nombre de couleurs végétales. Parmi les nombreux produits tinctoriaux que nous offre la nature, il ne reste aujourd'hui que l'indigo, le campèche, le bois jaune, le quercitron et la graine de Perse qui n'aient pas encore été complètement remplacés par leurs rivaux, quoique étant eux-mêmes très combattus.

L'orseille a cédé la place aux couleurs azoïques, le curcuma au Jaune solide et à la Tartrazine ; le campèche, qui sera plus difficile à remplacer, vu son prix très bas et son innocuité pour les fibres animales et végétales, a cependant de sérieux concurrents, tels que le Noir naphtol, le Noir brillant et le Noir d'alizarine ; la consommation du Carmin d'indigo a été en partie remplacée par celle des couleurs d'aniline et en particulier du Violet acide, et le Bleu de cuve lui même est aux prises avec les Bleus d'alizarine et d'anthracène, avec le Bleu d'indoïne et le Bleu Java (Indophénol). On ne s'est pas contenté de trouver des substituts à l'indigo, on a fait aussi beaucoup de recherches pour la synthèse de la matière colorante elle-même ; mais aucun de ces essais n'a cependant encore abouti à une exploitation industrielle, et la consommation de l'indigo est encore considérable. Elle l'est d'autant plus que pendant ce temps on a réalisé d'autre part des progrès dans l'extraction de la matière colorante végétale que l'on trouve maintenant sur le marché avec une richesse de 80 % de colorant réel ; les plantations ont été améliorées, la production a augmenté dans une forte proportion, car, en 1894, celle des Indes est estimée à 39974 caisses de 100 k. en moyenne, tandis qu'elle était de 25141 caisses en 1890 ; dans ces conditions, le prix de l'indigo défie encore la concurrence de l'indigo synthétique (1).

Parmi les colorants végétaux, la graine de Perse soutient encore victorieusement la lutte contre les couleurs d'aniline, grâce à une forte réduction de son prix et à la propriété, très appréciée en impression, de s'allier facilement à toutes les autres couleurs.

La fabrication des matières colorantes végétales est entravée en Suisse par son éloignement des ports de mer et les transports trop onéreux qui en résultent pour les bois de teintures ; les fabriques d'extraits de bois qui se sont établies depuis de longues années dans les ports de mer lui font, cela va sans dire, une concurrence contre laquelle il sera impossible de lutter à la longue.

Les tarifs douaniers ne sont pas non plus étrangers aux difficultés de la situation : depuis 1893, l'exportation en France a surtout beaucoup souffert de l'augmentation des droits, et il est fâcheux d'avoir à constater que les fabricants suisses, pour ne pas perdre les avantages qui résultent de la bonne réputation de leurs marques, aient été forcés d'installer une partie de leur fabrication en France.

(1) Depuis la rédaction de ce rapport, les recherches en question ont abouti et l'indigo synthétique a fait son apparition sur le marché.

D'autre part, les droits d'entrée en Suisse ne protègent pas les fabricants contre l'importation étrangère (les extraits tinctoriaux ont été la seule position du tarif suisse qui ait été réduite à la dernière revision); leur position, défavorable déjà pour les raisons que nous avons énumérées, se trouve encore aggravée de ce fait, et les chiffres ci-dessous concernant l'importation et l'exportation de leurs produits depuis 1890 montrent les fâcheuses conséquences de cet état de choses.

	Importation.	Exportation.
1890	361.320 fr.	1.647.462 fr.
1891	483.180	1.614.495
1892	339.120	1.465.496
1893	441.000	857.511
1894	410.000	772.000
1895	396.000	516.000

La seule fabrique de couleurs végétales dont nous avons pu admirer les produits dans notre Groupe, la maison Jean-Rod. Geigy et Cie, qui a entrepris dès 1856 la fabrication des extraits, jouit dans ce domaine, comme dans celui des couleurs d'aniline, d'une renommée établie de longue date, bien méritée par l'excellence et la régularité de ses produits.

On remarquait dans la vitrine de ces exposants de très beaux cristaux d'Hématoxyline, la matière colorante du bois de campêche (*Hematoxylum campechianum*), ainsi que de son produit d'oxydation, l'Hématéine, la Brésiline retirée du bois du Brésil ou Bois rouge, la Rhamnétine, qu'on obtient par dédoublement du glucoside des graines de Perse, le sel de chaux du Morin, matière colorante du Bois jaune, l'acide gallique, des extraits de galles de Chine, de sumac, du campêche oxydé, un substitut d'indigo pour la teinture et enfin du tannin en poudre et en grains dans un grand état de pureté. Signalons encore un bloc de magnifiques cristaux d'Isodulcite, un sucre à intérêt purement scientifique pour le moment, provenant des eaux mères de l'extraction, après précipitation et filtration, de la matière colorante de la graine de Perse.

Tous ces produits montrent à quel degré de perfection est arrivée l'extraction des matières colorantes végétales et des tannins, perfection qui n'a pu être atteinte qu'à force de longues expériences et de sérieuses recherches scientifiques.

MATIÈRES COLORANTES ET MICROBES

Par M. NICOLLE.

(4e article.)

TROISIÈME PARTIE

RÔLE DES MICROORGANISMES DANS LA FORMATION ET L'APPLICATION DE CERTAINS COLORANTS NATURELS.

Les microbes, lorsqu'ils se développent dans un milieu approprié, en modifient profondément la constitution. De nouveaux corps apparaissent, dont l'origine reconnaît trois causes différentes : 1° comme conséquence de leur nutrition, les bactéries abandonnent certains résidus; 2° en vertu de leur pouvoir fermentatif, elles disloquent les molécules de divers composés; 3° par leurs propriétés sécrétoires, elles donnent naissance à des produits multiples : diastases, toxines, etc. (1).

La genèse des matières colorantes (sous l'influence des bactéries) résulte tantôt d'une fermentation, tantôt d'une sécrétion véritable : dans le premier cas, la couleur est engendrée par la décomposition d'un corps nettement défini; dans le second, elle est édifiée par le microbe aux dépens de matériaux nutritifs *variables* qu'on met à sa disposition. Exemples : l'indigo et l'orcéine sont produits par dislocation de composés préexistants, appartenant à la classe des glucosides. Le mécanisme est comparable, en somme, à celui des fermentations alcoolique, lactique, butyrique, etc. Au contraire, les pigments des diverses bactéries chromogènes doivent leur origine à un acte synthétique, tout comme les diastases, et, vraisemblablement aussi, les toxines.

Dans la seconde partie de cet article, nous avons donc étudié les *sécrétions pigmentaires* caractéristiques de plusieurs bactéries. Nous allons montrer maintenant la naissance de matières colorantes sous l'influence du rôle fermentatif de certains microbes. Ce rôle est du reste absolument contingent. Les microbes de l'indigo et l'orcéine ne produisent les couleurs correspondantes qu'en présence de la matière fermentescible spécifique (1); et, de même qu'il y a une grande variété de ferments lactiques, il doit exister nombre de ferments de l'indigo et l'orcéine.

Les idées qui précèdent sont de notion courante en bactériologie. Il n'en faut pas moins savoir gré à M. Czapek de les avoir nettement mises en relief dans sa récente communication à la « Société autrichienne pour le développement des industries chimiques ». Il a pu le faire avec d'autant plus d'autorité que ses recherches sur la fermentation de l'orseille venaient confirmer d'une façon éclatante les résultats obtenus par M. Alvarez avec l'indigo. M. Czapek a fait voir également que la fermentation améliore les propriétés colorantes des divers bois

(1) Pour toutes les questions qui se rapportent à la physiologie générale des bactéries, nous renvoyons nos lecteurs au *Traité de microbiologie* de M. Duclaux, directeur de l'Institut Pasteur, où le sujet est traité avec une grande hauteur de vues.

(1) On peut donc dire schématiquement que l'*élément spécifique* est représenté : pour les couleurs dues aux bactéries chromogènes, par le microbe lui-même; et pour l'indigo et l'orcéine par le glucoside. Dans le premier cas, la formation du pigment est relativement indépendante des substances qui constituent le milieu de culture; dans le second, elle est relativement indépendante de la nature de l'organisme-ferment.

de teinture — exemple le jaune de Santiago, dérivé par fermentation partielle de l'extrait de Cuba (1).

Autant les microbes chromogènes nous semblent actuellement éloignés de toute application industrielle, autant les ferments susceptibles de former ou d'améliorer les matières colorantes nous paraissent dignes de toute l'attention des spécialistes.

Nous espérons le démontrer par l'étude de l'indigo et de l'orcéine. Passant ensuite à un ordre de fait absolument différent, nous indiquerons le rôle que jouent les bactéries dans la teinture en indigo.

Fermentation de l'indigo. — Les seules données précises que nous possédions sur ce sujet sont dues à M. Alvarez (1887). Ce savant a montré que, sous l'influence d'un ferment découvert par lui, la « matière première » de l'indigo (glucoside encore mal connu) se disloque en donnant naissance au produit coloré. (En réalité, la fermentation engendre de l'indigo blanc soluble, qui bleuit et devient insoluble au contact de l'air.) Lorsqu'on abandonne à elle-même une macération de feuilles d'*indigofera* dans l'eau *stérilisée*, la couleur apparaît sous forme d'une pellicule bleue à la surface du liquide ; en même temps, il se dégage des bulles de gaz et la température s'élève. Il y a en somme fermentation véritable ; le glucoside est décomposé, le sucre détruit, et le principe colorant mis en liberté. Le ferment provient des feuilles d'*indigofera*, mais il n'y existe pas seul. Il faut donc l'isoler. C'est ce qu'a fait M. Alvarez. Il a vu que, parmi les divers microbes déposés sur les feuilles par les poussières, un seul possède le pouvoir de donner naissance à l'indigo. Du moins, dans ses expériences, n'a-t-il rencontré qu'un seul ferment indigogène; il est fort probable qu'il en existe d'autres. Le microbe d'Alvarez (*bacillus indigogenus*) appartient au groupe des bacilles encapsulés, groupe qui comprend de très nombreux organismes (pathogènes et saprophytes), les uns vraiment identiques, les autres plus ou moins différents, mais toujours voisins. Citons comme exemples : le pneumobacille de Friedländer (rencontré dans certaines affections pulmonaires) ; le bacille de l'ozène (inflammation atrophique de la muqueuse nasale avec odeur fétide); le bacille du rhinosclérome (maladie spéciale à certains pays, et caractérisée par une induration progressive de la muqueuse nasale et des muqueuses voisines). On a rencontré des bacilles encapsulés dans l'air, le sol, les eaux. Chose singulière, ils paraissent constants dans l'encre de Chine. En somme, il s'agit d'un type bactérien excessivement répandu et généralement doué d'un grand pouvoir fermentatif vis-à-vis des sucres.

Ensemencé à l'état de culture pure dans une décoction stérile de feuilles d'*indigofera*, le bacille d'Alvarez détermine la formation d'indigo. Le bacille de Friedländer, celui du rhinosclérome et un bacille (encapsulé? Alvarez ne le dit pas) isolé des selles se comportent de même.

Il serait de la plus haute importance — aujourd'hui surtout — de reprendre les travaux de M. Alvarez et d'appliquer les méthodes bactériologiques à la production de l'indigo. Est-il besoin de rappeler quels avantages ont constamment obtenus les diverses industries de la fermentation lorsqu'elles se sont inspirées des idées de Pasteur ?

Fermentation de l'orseille. — Nous suivrons ici les intéressantes recherches de M. Czapek (1898). La « matière première » de l'orcéine est représentée par un glucoside, l'éther diorsellinique de l'érythrite. Sous l'influence de la fermentation, l'érythrite est détruite et l'acide diorcellinique ramené à l'état d'orcine. Cette orcine se transforme enfin en orcéine (principe colorant) par oxydation en milieu ammoniacal.

Jadis on préparait l'orcéine en faisant fermenter l'orseille additionnée d'urine putride. M. Czapek a répété l'expérience et s'est convaincu que le ferment provenait de l'urine et non point de l'orseille. En se servant de milieux de culture additionnés de 1 % de carbonate d'ammoniaque, il a réussi à isoler du liquide fermenté un microbe aérobie, rappelant par sa forme le *bacillus subtilis* (organisme qui se développe en voile à la surface des infusions de foin ou de paille) et qui constitue l'agent formateur de l'orcéine. Ce microbe (*bacterium orceinicum*), ensemencé à l'état de pureté dans une décoction d'orseille additionnée de glucose, de peptone et carbonate d'ammoniaque — décoction stérilisée bien entendu — provoque l'apparition d'orcéine.

Dans la fermentation de l'*indigofera*, nous avons pu distinguer deux actes successifs : l'un microbien, qui aboutit à la genèse de l'indigo blanc ; l'autre chimique, qui consiste dans la transformation de l'indigo blanc en indigo bleu par oxydation. Pareillement, dans la fermentation de l'orseille on assiste d'abord à la production de l'orcine (acte microbien), puis à sa transformation en orcéine par oxydation en milieu ammoniacal (acte chimique). Cette transformation constitue d'ailleurs une condition *sine qua non* de la vitalité du bacille de Czapek. En effet, l'orcine représente un véritable antiseptique, et si elle ne se métamorphosait pas, aussitôt produite, en orcéine (corps inoffensif) le microbe périrait et la fermentation cesserait.

Le *bacterium orceinicum* n'est probablement pas l'unique organisme capable de faire fermenter l'orseille. C'est tout au moins le premier connu, et l'étude qu'en a faite M. Czapek offre à tous égards le plus grand intérêt.

Rôle des bactéries dans la teinture en indigo. — Pour teindre en indigo, il faut ramener l'indigo bleu à l'état d'indigo blanc,

(1) *Rev. gén. des Mat. col.*, 1897, p. 387.

c'est-à-dire le réduire. On y parvient à l'aide d'une série de procédés chimiques bien connus et aussi par d'autres méthodes qui consistent à provoquer une fermentation butyrique au sein de la cuve. C'est uniquement au point de vue « fermentation » que nous allons nous placer dans le court exposé qui suit.

La fermentation butyrique a été découverte par Pelouze et Gélis. Mais c'est aux travaux fondamentaux de Pasteur qu'on doit la connaissance du vibrion qui la produit (1861). Le vibrion de Pasteur fut ensuite étudié par divers auteurs, entre autres M. Prazmowski et M. Van Tieghem. Il constitue le type d'une famille de microbes qui compte de nombreux représentants, notamment le bacille amylozyme de M. Perdrix et le *bacillus orthobutylicus* de M. Grimbert.

Toutes ces bactéries sont anaérobies et sporulées, c'est-à-dire qu'elles ne se développent qu'à l'abri de l'air; et que, dans l'intérieur des bâtonnets, il se produit à un moment donné des formes de résistance. Tandis que le bâtonnet ne résiste pas à une température de 58° à 60°, la spore qui en procède supporte sans inconvénients un degré voisin de l'ébullition (il faut immerger les spores pendant cinq minutes dans l'eau bouillante pour les tuer).

Le vibrion de Pasteur fait fermenter les sucres, les matières amylacées, certaines celluloses (1), le lactate de chaux. Le bacille de Perdrix n'attaque ni le lactate de chaux, ni la cellulose. Le bacille de Grimbert diffère du précédent en ce qu'il produit de l'alcool butylique normal.

Les trois microbes donnent de l'acide butyrique, des acides volatils (variables selon les cas), CO^2 et H. C'est en vertu de la formation d'hydrogène naissant qu'ils jouent le rôle de réducteurs énergiques.

On rencontre les ferments butyriques dans le lait fermenté, le vieux fromage, la choucroute, le jus de betteraves; à la surface des végétaux et de leurs graines, etc... ils sont universellement répandus.

Ensemencés dans un milieu privé d'air, ils se développent facilement: ensemencés dans un milieu aéré, mais en couche profonde, ils commencent à pousser au niveau des parties inférieures, dégagent alors CO^2 et H et se répandent peu à peu dans toute la masse à mesure que l'oxygène se trouve remplacé par des gaz inertes. Les sucres, en vertu de leur pouvoir fermentescible, favorisent l'anaérobiose lorsque les conditions de celle-ci ne sont pas rigoureusement réalisées.

En possession des données précédentes, nous pouvons comprendre aisément ce qui se passe dans les cuves d'indigo.

Le vibrion butyrique provient du son. On l'ensemence dans un liquide préalablement chauffé à 90°-100°. Ce chauffage a deux effets favorables. D'abord il tue tous les germes non sporulés; parmi les spores qui résistent, la majorité appartient certainement au vibrion butyrique. Ensuite il chasse l'air en partie. Dans la cuve, le vibrion trouve abondamment les matières nécessaires à ses besoins; l'alcalinité, assez forte, ne le gêne pas et gêne au contraire les autres germes ayant résisté au chauffage ou ajoutés après celui-ci. Il est donc dans les meilleures conditions pour accomplir son rôle fermentatif et conséquemment réducteur. Si ces conditions ne sont pas réalisées, des « maladies » surviennent, qu'il est aisé d'expliquer, au moins d'une façon générale. La fermentation peut languir (sans que l'alcalinité soit en cause; c'est alors que l'ensemencement n'a pas été suffisant: on ajoutera du son (c'est-à-dire des vibrions); la fermentation peut s'exagérer: on la modère en forçant l'alcalinisation (addition de chaux), c'est-à-dire en tempérant le développement du ferment. La fermentation peut languir par excès d'alcali: on neutralise la chaux surabondante à l'aide du sulfate ferreux. Enfin, par insuffisance d'alcali, une véritable putréfaction peut survenir; c'est que la végétation du vibrion a été enrayée par celle de nombreux microbes putrides auxquels un milieu pauvre en chaux convient parfaitement: le remède consiste: 1° à tuer ces germes en chauffant à 90°; et 2° à empêcher le développement de ceux qui n'auraient pas été atteints par la chaleur (germes sporulés) ou qu'on ajouterait après coup, en rétablissant le titre alcalin normal (addition de chaux).

Une bonne fermentation ne saurait donc s'obtenir qu'en réalisant et en maintenant avec soin l'ensemble des conditions favorables au vibrion butyrique et défavorables aux autres germes qui peuvent l'accompagner. En un mot, la réduction de l'indigo repose tout entière sur la physiologie du vibrion, ou mieux des vibrions butyriques.

FIN.

(1) D'où son rôle : dans la digestion des fourrages chez les herbivores, dans le rouissage du lin, dans la séparation de l'amidon de blé ou de pomme de terre (féculeries). Il agit en solubilisant les parois des cellules végétales.

A PROPOS DE L'INDIGOTINE ARTIFICIELLE

Par M. Émile BLONDEL.

La *Revue* (1) a déjà consacré un grand nombre d'articles à l'étude de l'indigotine artificielle que produit aujourd'hui à l'état de pureté, soit en poudre, soit en pâte, l'une des plus importantes usines de matières colorantes d'Allemagne, la Badische Anilin und Soda Fabrik. Les considérations que soulève une telle révo-

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1897, p. 217, 378; 1898.

lution sont d'ordres très divers, et sans entreprendre de supputer quel sera, au point de vue économique, le résultat de cette nouvelle lutte de la science contre la nature, il est intéressant de rechercher quels avantages immédiats la pratique industrielle en peut attendre.

La première synthèse de l'indigo due aux persévérants travaux de Baeyer date de 1881. La production de la matière colorante était réalisée sur la fibre même par la réduction en milieu alcalin de l'acide orthonitrophénylpropiolique soit par la glucose, soit par le xanthiate de soude.

Le prix élevé de l'acide propiolique devait forcément limiter son emploi à quelques genres d'un intérêt plutôt scientifique que réellement commercial. Aujourd'hui que la nouvelle synthèse a permis de mettre sur le marché l'indigotine artificielle à un prix à peu près équivalent à celui de l'indigo naturel, nous pensons utile de rappeler certains *desiderata* touchant à l'application de cette belle matière colorante.

Plusieurs techniciens ont déjà, dans ces mêmes colonnes, discuté les avantages ou les inconvénients du nouveau colorant synthétique, nos observations ont une portée plutôt critique.

Comme le disait très bien en 1881 M. Henri Schmid (1), l'indigotine présente, en regard de propriétés remarquables de résistance aux divers agents usuels d'altération, des difficultés incontestables d'application, qui, sur coton, empêchent d'en obtenir tout le profit qu'on a pu en tirer sur laine.

Dans l'application à la teinture du filé de coton en particulier, les différents procédés de la cuve d'indigo réduit, quelque moyen qui soit employé, ont le grave inconvénient de fournir des teintures dégorgeant abondamment au frottement.

Ces procédés ont en outre le défaut d'immobiliser un matériel encombrant et d'exiger un travail manuel qui semble à peu près seul participer encore des anciennes méthodes.

Ce moyen primitif qui concourt à déposer, suivant le nombre de trempes données, un nombre plus ou moins grand de couches de couleur retenue seulement mécaniquement dans la texture fibreuse, devient chaque jour plus incompatible avec les exigences de la consommation.

On a pu tolérer longtemps des inconvénients qu'on ne savait éviter.

Mais comme toute qualité nouvelle entraîne elle-même de nouvelles applications, l'indigo, malgré son incontestable supériorité de résistance, s'est trouvé remplacé dans bien des genres.

Et nous devons avouer cependant que sa résistance aux lessives et aux hypochlorites n'a jamais été égalée.

(1) *Bull. de la Soc. industr. de Rouen*, 1881, p. 325.

Néanmoins, la fantaisie envahissant de plus en plus les articles cotonnade avec des genres destinés à l'usage du corps, on a préféré très judicieusement des bleus indégorgeables, d'ailleurs assez résistants au savonnage, beaucoup moins aux lessives en général et encore moins aux hypochlorites.

Ce n'est pas que l'indigo ait été absolument exclu. La nature et la destination des tissus, les apprêts qu'ils sont susceptibles de subir, ont une grosse influence sur l'emploi de l'indigo ou la substitution d'un colorant autre.

Il est bien évident que l'adhérence à la fibre de l'indigo étant toute d'ordre physique, celle-ci se trouve singulièrement augmentée par tout ce qui concourt à la rendre moins pénétrable, moins accessible à toute action détersive, et c'est dans cet ordre d'idées qu'il faut attribuer la supériorité de l'indigo employé dans les tissus fins, de contexture tassée.

La résistance se trouve encore augmentée dans une large mesure par les apprêts agglutinants que subissent certains tissus.

Ces considérations se trouvent amplement justifiées, si l'on compare la valeur respective de tissus teints en fils ou en pièces à la cuve d'indigo.

Malheureusement, il s'en faut de beaucoup que tous les tissus puissent subir cet appoint de préservation.

La mode, qui exige aujourd'hui des articles coton une similitude avec la laine, exclut très souvent les apprêts qui masquent la fibre et nuisent à ses qualités physiques. Ce sont les causes qui ont le plus contribué à substituer à l'indigo d'autres colorants.

Dans certaines nuances claires, des couleurs dites diaminérales, susceptibles de former avec des oxydes métalliques des composés réellement stables, ont été avantageusement substituées.

Dans les nuances foncées, on est loin d'avoir obtenu les mêmes résultats; certaines couleurs substantives fournissent, copulées avec des phénols ou des amines, de bonnes teintes suffisamment résistantes au savon, mais non aux lessives et aux hypochlorites, et le champ reste malheureusement encore très ouvert.

Or, puisque la haute spéculation chimique est parvenue à reproduire synthétiquement et dans un état de pureté presque absolu ce beau colorant naturel, nous nous étonnons que pour son application on se soit ingénié à restituer, au produit pur, les impuretés qui le différencient de l'indigo naturel, matières grasses ou protéiques qui semblent jouer un rôle prépondérant dans la teinture usuelle, et nous regrettons que la synthèse n'ait pas fait surgir une méthode plus rationnelle, susceptible d'enrayer ce que l'ancienne avait de particulièrement défectueux et suranné.

Nous ne doutons pas que dans une question encore toute nouvelle, la voie reste ouverte à bien des investigations.

C'est même ce qui nous fait préciser nos préférences, et qui nous conduit à exposer que, si la nature nous a dotés de certains produits utiles, et dont l'application présente de réels inconvénients, nous serions heureux que les savants qui ont pu pénétrer les secrètes combinaisons de cette bienfaisante nature et reproduire synthétiquement ces productions du sol, puissent envisager les *desiderata* de l'application, et s'attacher moins à la copie exacte qu'aux perfectionnements qui peuvent résulter d'une telle substitution.

En ce qui concerne l'indigotine synthétique livrée actuellement par la Badische Anilin und Soda Fabrik, les applications ont montré qu'employée comme l'indigo naturel elle fournit des teintures moins solides au frottement et aux lavages que ce dernier.

Par l'introduction de certains corps étrangers préconisés par les vendeurs, les résultats s'améliorent, mais sans présenter d'avantage réellement marqué sur le produit naturel.

Les résultats acquis n'en restent pas moins, au point de vue scientifique surtout, d'une haute portée et d'un incontestable mérite.

L'indigo est suffisamment connu et nous pensons que comme application, dans l'état actuel, et tel il se présente, il sera difficile de trouver la satisfaction que nous recherchons.

Par contre, nous espérons que de nouvelles spéculations arriveront à nous doter d'un produit intermédiaire assez soluble et assez stable pour permettre de déterminer la formation de l'indigotine sur la fibre même.

Comme mécanisme méthodique, la primuline et les différents colorants substantifs, modifiables par copulation, les couleurs sur naphtol même, les combinaisons vapeur, peuvent être considérées comme l'idéal en matière de coloration de la fibre qu'elles pénètrent dans toutes ses parties en y adhérant d'une façon parfaite.

Les couleurs qui en ressortent sont malheureusement, quant à présent, loin d'offrir toutes les qualités requises par les exigences de la consommation.

En somme, nous formulons ici un désir autant qu'une critique que nous nous sommes efforcé de justifier.

La puissance de l'activité humaine s'affirme d'autant mieux dans les problèmes de ce genre, qu'en se substituant à la nature elle apporte plus de perfection dans la solution.

NOUVELLES COULEURS

Bleu Nil R (*Badische*).

Cette nouvelle marque du bleu Nil sert également à la teinture du coton mordancé au tannin. Les nuances en sont bien plus pures et plus vives que celles que l'on obtient à l'aide du bleu méthylène. Le colorant en question ne peut être appliqué à la teinture de la laine; les nuances obtenues sur soie, en bain neutre, sont d'un bleu verdâtre très vif dont la solidité à l'eau est bonne.

Le bleu Nil R peut être employé dans l'impression coton, sur soie et sur mi-soie en présence du tannin, mais il ne se prête pas aux enlevages aux chlorates. Il paraît que cette marque renferme un colorant violet. La solidité aux alcalis et au lavage est bonne, la solidité aux acides est moyenne; quant à la résistance à la lumière, elle est très bonne.

L'échantillon n° 88, que nous devons à l'obligeance de M. Albert Scheurer, a été imprimé avec :

Bleu Nil.....	3 gr.	à cuire.
Eau chaude.....	107 »	
Ac. acétique 6° B..	50 »	
Eau de gomme.....	820 »	

Ajouter à froid :

Tannin.....	10 gr.
Ac. acétique 6° B...	10 »

Jaune direct R (*Bayer*).

C'est un colorant substantif qui appartient probablement à la classe des azoxy-stilbène (jaune soleil, curcumine, etc.). On teint au bouillon avec addition de 10 % de sulfate de soude ou de sel marin. Les nuances que l'on obtient sont plus rougeâtres que celles du jaune chloramine, mais elles partagent les excellentes qualités de ce dernier colorant quant à la solidité au lavage, aux alcalis, aux acides, au chlore et aux températures élevées; la résistance à la lumière n'est pas aussi bonne (Éch. n° 90).

Le jaune direct R est un colorant bon marché qui se prête bien à la teinture du coton en filés quelconques, en pièces, etc.; dans la teinture de la mi-soie et de la mi-laine, il rendra de bons services, parce qu'il laisse la fibre animale tout à fait intacte.

Les teintures en jaune direct R ne peuvent pas être rongées au sel d'étain ou à la poudre de zinc ; on peut s'en servir pour enlevages jaunes sur colorants d'alizarine à l'aide des oxydants, car elles résistent à l'action du chlore comme il a été dit plus haut.

Réactions. — Poudre brun clair, rougeâtre, soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude ; HCl en excès donne avec la solution aqueuse du colorant un précipité brun jaunâtre, NaOH un précipité rouge brunâtre qui se redissout par addition d'eau. SO^4H^2 dissout le jaune direct R en rouge vineux ; si l'on ajoute de l'eau, cette coloration vire au brun, puis au brun jaunâtre en déposant finalement des flocons de cette couleur.

$SnCl^2$ additionné de HCl donne avec la solution du colorant dans l'eau un précipité brun jaunâtre qui se redissout peu à peu en se déco-

lorant. L'alcool ne dissout que des traces de jaune direct R.

Homophosphine G (Leonhardt).

Voy. *R.G.M.C.*, p. 302, et échantillon n° 91.

Noir pour impression nouveau SS, NR, NRG (*Leonhardt*).

Ces colorants sont des extraits de bois de campêche (Éch. n°s 78, 79, 94 et 95).

Ils sont destinés exclusivement à l'impression sur coton, sans addition d'acétate de chrome, mais en présence de chlorate de soude.

Recettes. — *Noir pour impression nouveau SS :*

360 p. de colorant,
52 p. de gomme adragante (65/1000),
64 p. d'amidon blanc,
20 p. de glycérine 28° B.,
10 p. d'acide acétique 6° B.,
400 p. d'eau,

faire cuire, puis ajouter à froid :

4 p. de chlorate de soude.

L'éch. n° 95 a été ensuite plaqué avec 2 gr. au kil. de chlorophénine C.

Noir pour impression nouveau NR et NRG.

190 p. de colorant,
50 p. de gomme adragante (65/1000),
80 p. d'amidon,
20 p. de glycérine 28° B.,
90 p. d'acide acétique 8° B.,
570 p. d'eau,

faire bouillir et ajouter à froid

3 p. de chlorate de soude.

Après l'impression, on vaporise durant 1 heure sous une pression de 1/4 d'atmosphère, puis on lave.

On imprime de préférence sur tissu huilé.

Les nuances obtenues varient du bleu noir (NRG) au noir (SS).

La solidité à la lumière et au lavage est bonne ; de même la solidité des trois marques à l'acide acétique est bonne ; quant aux acides inorganiques, ils font virer les nuances au rouge.

L'émétique est sans action ; par conséquent on peut combiner l'impression des noirs pour impression nouveaux avec celle des colorants basiques.

La maison Leonhardt recommande de faire passer les pièces imprimées et vaporisées dans un bain bouillant renfermant 10 gr. de bichromate p. lit., avant de laver ; les nuances en deviendraient plus belles et plus nourries ; nous ne pouvons pas confirmer ce fait ; en tout cas, le résultat n'est pas tel qu'on pouvait l'admettre d'après les indications de cette maison ; l'addition du chlorate de soude, au contraire, donne de très bons résultats.

Réactions :	Noir pour impression nouveau SS.	Noir pour impression nouveau NR.	Noir pour impression nouveau NRG.
	—	—	—
	Pâte très goudronneuse, très visqueuse, noir brun.	Id.	Pâte goudronneuse, un peu moins visqueuse.
Solution dans l'eau.....	Insoluble dans l'eau froide, difficilement soluble dans l'eau chaude qu'elle colore en brun rouge.	Très peu soluble dans l'eau froide, coloration jaune brun, un peu plus soluble dans l'eau chaude ; coloration noir brun.	Très peu soluble dans l'eau froide, coloration brune, un peu plus soluble dans l'eau chaude.
HCl.....	Précipité noir brun, en excès : solution rouge bleuâtre.	Précipité noir brun, en excès : solution rouge bleuâtre.	Précipité noir brun, en excès : solution rouge bleuâtre.
NaOH.....	Precipité brun ; à l'air, il devient bleu rougeâtre.	Id.	Id.
H^2SO^4 concentré	Solution cramoisie.	Id.	Id.
Addition d'eau.....	Précipite rouge brun sale.	Id.	Id.
$HCl + SnCl^2$.....	Solution rouge bleuâtre, à chaud jaune orangé.	Id.	Id.
Alcool.....	Insoluble.	Id.	Id.
Éther.....	Insoluble.	Id.	Id.

Ces produits sentent fortement l'acide acétique.

Benzobrun-nitrol G (*Bayer*).

Colorant substantif dérivant de la benzidine, que l'on traite, sur la libre même, avec la *p.*-nitraniline diazotée ; les teintures directes n'ont pas d'intérêt pratique (Éch. n° 92).

On teint au bouillon, 1 h. en présence de 10 % de sel marin, puis on développe avec le nitrodiazobenzène comme à l'ordinaire.

La solidité des teintures ainsi développées est excellente, de même la solidité à la lumière ; la solidité aux acides et aux alcalis est très bonne.

La poudre de zinc donne des enlevages blancs.

Le colorant se prête aussi à la teinture de la laine et de la soie ; cette dernière libre donne, après le traitement au nitrodiazobenzène, des teintures dont la résistance au lavage et à l'eau est très bonne.

Dans la teinture de la mi-laine, c'est la laine qui absorbe le plus de colorant.

Réactions. — Poudre brune à reflets métalliques, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude qu'elle colore en brun orangé.

HCl : précipité rouge bleu ; NaOH : précipité rouge orangé.

H^2SO^4 concentré : solution bleue ; par addition d'eau, il s'y forme un précipité noir bleu.

$HCl + SnCl^2$: d'abord un précipité noir bleu qui se décolore rapidement en entrant en solution.

Peu soluble dans l'alcool, coloration jaune orangé.

Benzobrun-nitrol 2 R (*Bayer*).

Il fait partie de la classe des colorants directs pour coton qui, copulés sur la libre même, avec la *p.*-nitraniline diazotée, donnent des nuances intéressantes.

On teint avec 10 % de sulfate et carbonate de soude, au bouillon pendant 1 h. et l'on développe comme à l'ordinaire dans une solution de *p.*-nitraniline diazotée, additionnée d'acétate de soude, ou bien avec le développateur pour benzonitrol en pâte.

Les teintures directes sont rouge-brique et sans valeur pratique ; par l'action du *p.*-nitrodiazobenzène, elles passent au brun rouge marron très nourri, dont la solidité au lavage est excellente, la solidité

aux acides et aux alcalis bonne, et la résistance à la lumière suffisante (Éch. n° 92).

Le brun benzonitrol teint également la laine et la soie, le traitement ultérieur au développateur diazoïque donnant le même résultat; les teintures sur fibres animales n'ont toutefois pas l'intérêt qu'elles présentent pour la fibre végétale.

Réactions. — Poudre brune bronzée, difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement soluble dans l'eau chaude, qu'elle colore en brun orangé. HCl, additionné à cette solution, donne un précipité brun qui vire au bleu par un excès d'acide. NaOH donne un précipité brun orangé. H^2SO^4 concentré donne une dissolution rouge bleuâtre qui vire au rouge bleu par addition d'eau en déposant un précipité bleu qui passe finalement au brun rouge avec l'eau en excès.

$HCl + SnCl^2$ donnent un précipité brun qui se dissout rapidement dans l'acide en devenant incolore.

Peu soluble dans l'alcool, coloration orangée.

FORMATION DIRECTE SUR LA FIBRE DE COULEURS OXAZINIQUES

BLEUS DE NITROSO (*Meister*)

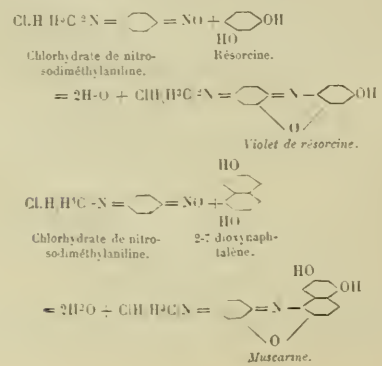
La maison Meister Lucius et Brüning, de Hoechst, vient de présenter, comme nouveauté : *les bleus de nitroso produits directement sur la fibre.*

Ces bleus sont des couleurs du groupe des oxazines, dont on connaît les bonnes qualités et le bon marché. La première couleur de ce groupe fut le *bleu Meldola* (HCl nitrosodiméthylaniline + β-naphtol ; puis la *gallocyanine* (HCl nitrosodiméthylaniline + ac. gallique) découverte par Horace Kœchlin : son éther méthylique constitue le *prune* et son amide le *bleu gallamine.*

La *muscarine* (HCl nitrosodiméthylaniline + **2.7** dioxynaphtalène) est le dérivé hydroxylé du bleu Meldola.

Jusqu'à présent toutes ces couleurs étaient employées comme les autres, c'est-à-dire à l'état de solution. On avait bien essayé de les former directement sur la fibre ; mais on avait toujours échoué. Le Dr Ullrich, de la maison Meister, est parvenu à surmonter les difficultés et à produire régulièrement les oxazines sur la fibre, grâce à une addition de tannin à la couleur et à un court vaporisage.

Il n'est pas inutile de rappeler la principale méthode pour produire les oxazines : elle consiste à faire réagir le chlorhydrate d'une amine *p.*-nitrosée sur un phénol. Ex.



C'est cette réaction qu'il s'agit de faire sur le tissu même.

On peut opérer de plusieurs manières :

1° Imprimer, sur tissu préparé en soude, un mélange acétique de sel de nitroso, de phénol et de tannin, vaporiser 2′ au Mather-Platt, passer en antimoine, laver, savonner et chlorer.

2° Préparer le tissu en phénol et imprimer dessus le sel de nitroso.

3° Au lieu d'imprimer le mélange acétique du nitroso et du phénol sur le tissu, on foularde ce dernier dans le mélange, sèche à la hot-flue, imprime s'il y a lieu les réserves, vaporise 3 à 5′ au Mather Platt, passe en antimoine, lave et savonne.

1° Bleus sur tissu préparé en soude. — La couleur d'impression doit être assez acide pour éviter la décomposition du nitroso par le cuivre du rouleau ; or, la quantité d'acide nécessaire — 8 à 10 gr. d'ac. oxalique par litre de couleur — altérerait la fibre, si l'on n'avait soin de neutraliser en partie cet acide en imprégnant au préalable le tissu de soude.

On foularde donc, le tissu blanchi, dans un bain de soude Solway à 2 gr. par litre, on sèche sur cylindre.

Le châssis de la machine doit être en bois et de contenance restreinte, afin que l'on puisse toujours travailler avec de la couleur fraîche.

La couleur ne doit pas rester longtemps en contact avec le rouleau et la racle, car le bleu produit serait terne. S'il y a arrêt prolongé, on nettoiera immédiatement le rouleau et la racle.

Le séchage, après l'impression, s'effectue de la façon habituelle, en ayant soin que le tissu ne soit pas surchauffé, soit par un contact avec les plaques, soit en restant au-dessus. Sa nuance jaune deviendrait verdâtre et, au vaporisage, on n'aurait qu'une nuance grise. Après séchage, il faut vaporiser immédiatement au Mather-Platt, en évitant avant tout la formation de plis à l'entrée de l'appareil. Deux minutes suffisent généralement, sauf pour le sel de nitroso-diéthylaniline qui demande un vaporisage de 3 à 5 minutes.

Si avec le bleu de nitroso on imprime d'autres couleurs basiques ou des réserves multicolores, on vaporisera de 5 à 10 minutes.

Un seul passage au Mather-Platt suffit géné-

ralement ; s'il en est besoin, on pourra en faire un second.

Après vaporisage, les pièces peuvent être laissées en repos assez longtemps sans dommage. Mais il est toujours d'une bonne fabrication de faire suivre tous les traitements. On passera donc, comme pour les couleurs tannin ordinaires, en émétique ou sel d'antimoine à 5 gr. par litre, pendant 2' à 50-60° C., puis on lavera, savonnera 15' à 45° C. ou 10' à 60° C. en bain de savon à 2 gr. par litre. On lave de nouveau et chlore pour obtenir des blancs purs. Par exemple, on chlore à l'état humide en chlore-vapeur à 5° B. : 1/20, ou à sec à 5° B. : 1/60. Finalement, on sèche sur cylindre.

Ce dernier séchage demande beaucoup de soin ; il faut éviter toute surchauffe qui rendrait le bleu plus foncé et plus terne, ainsi que les plis, qui resteraient très visibles. Pour les tissus minces, on évite ces inconvénients en les passant dans un bain très dilué de persulfate d'ammonium ou de potasse, ou encore de chlorate de soude (2 gr. par litre). On se dispense de ce traitement pour les tissus épais, comme les flanelles, que l'on sèche directement en évitant tout arrêt.

Préparation des couleurs. — On emploie les chlorhydrates des bases nitrosées, ou, ce qui est préférable, les bases nitrosées qui sont beaucoup plus stables que leurs sels. Dans les formules, 160 gr. de HCl nitrosodiméthylamine correspondent à 130 gr. de base nitrosée. On peut ainsi préparer soi-même le nitroso au moment de s'en servir. Il faut éviter, dans toutes les manipulations, les vases et autres ustensiles en métal.

Nous allons indiquer, comme types de préparation, les formules qui ont servi à imprimer les échantillons 96, 97, 98 et 99. Dans ces formules :

M = nitroso diméthylaniline.
N = — diéthyl — (en allemand *aéthyl*).
D = dioxynaphtalène.
R = résorcine.

	Bleus de		
	nitroso MD (éch. n° 96).	nitroso MR (éch. n° 97).	nitroso AD (éch. n° 98).
Amidon acide.....	6000 gr.	6000 gr.	6000 gr.
Sel de nitroso M ...	160 gr.	160 gr.	230 gr.
Glycerine	200 gr.	200 gr.	200 gr.
Résorcine.....	»	200 gr.	»
Dioxynaphtalène 2.7.	144 gr.	»	180 gr.
Ac. acétique à 6° B..	1000 c. c.	1000 c. c.	1000 c. c.
Ac. oxalique.....	60 gr.	60 gr.	60 gr.
Eau.....	1836 c. c.	1080 c. c.	1730 c. c.
Tannin acétique 1/1.	600 gr.	700 gr.	600 gr.
Acétate de soude 1/10.	»	700 c. c.	»
	10 k.	10 k	10 k.

Amidon acide : 20 k. amidon de blé, 17 lit. ac. acétique à 6° B., 60 lit. d'eau, 3 lit. huile d'olives, cuire 1/4 d'heure.

Le sel de nitroso est ajouté, à froid, à l'amidon acide, et on incorpore au tout la glycérine.

Le phénol est dissout à chaud dans l'ac. acétique, on laisse refroidir. D'un autre côté, on dissout l'ac. oxalique dans l'eau et on y ajoute le tannin acétique.

Les deux solutions acides, du phénol et du tannin, sont alors mélangées à froid à l'épaississant renfermant le nitroso. Le tout doit prendre un aspect jaunâtre.

Si l'on opère avec les bases nitrosées, on les dissoudra, à tiède, dans 800 c. c. ac. acétique à 8° B. et on ajoutera 60 gr. ac. oxalique et 75 c. c. HCl à 22° B.

L'acétate de soude s'ajoutera quelques instants avant l'emploi.

Enfin, si l'on prépare soi-même le nitroso, on opérera comme suit :

On prendra :

121 gr. diméthylaniline.
ou 135 gr. éthyl-o.-toluidine.
ou 210 gr. éthylbenzylaniline.

que l'on dissoudra dans 300 c. c. HCl à 22° B., on refroidit, ajoute 300 gr. glace, puis, en remuant doucement, 265 c. c. de nitrite à 290/1000, et laisse reposer 1/2 h. ; après quoi, on mélange avec les autres ingrédients entrant dans la couleur.

Les couleurs devront toujours être conservées dans un endroit frais ; en été, dans l'eau glacée. Bien que se conservant quelques jours, il est préférable de les employer aussi fraîches que possible.

Pour nuancer, on ajoute un bleu ou un violet. Par exemple, l'échantillon n° 99 a été obtenu avec le bleu MR additionné de 20 gr. *Violet cristallisé* et 10 gr. bleu méthylène DBB conv. dissous dans 300 c. c. ac. acétique. La quantité d'eau a été diminuée d'autant. La couleur est coupée à 4 %.

2° **Bleu sur tissu préparé en naphtol.** — Cette méthode sert principalement pour obtenir des bleus nitrosés associés aux couleurs azoïques. Mais comme la nitrosodiméthylaniline et le β-naphtol (*bleu Meldola*) fournissent une nuance moins vive que le 2.7 dioxynaphtalène (*muscarine*), on combine les deux phénols et, pour cela, on ajoute, à la couleur, un peu de dioxynaphtalène avant de l'imprimer sur le tissu préparé en β-naphtol.

La préparation du tissu blanchi se fait en le foulardant dans la solution suivante :

β-naphtol.....	250 gr.
Soude caustique 22° B.....	350 c. c.
Ricinate d'ammoniaque.....	200 gr.
Sulfate de potasse 45° B.....	10 c. c.
Eau pour faire.....	10 lit.

On sèche à la hot-flue et imprime avec le bleu de nitroso et les couleurs azoïques. Après un vaporisage de 2 à 3' au Mather-Platt, on passe en antimoine, lave, savonne et chlore.

Exemple d'application.

	Bleu MN.	Bleu MDN.	Bleu ADN.
Amidon acide.....	6000 gr.	6000 gr.	230 gr. sel A.
Sel de nitroso M...	200 gr.	200 gr.	
Glycérine.....	200 c. c.	200 c. c.	
Dioxynaphtalène...	»	100 gr.	Bleu BON.
Ac. acétique à 6° B..	100 c. c.	1000 c. c.	280 gr. sel B.
Ac. oxalique.....	300 c. c.	300 gr.	
Eau.....	1700 gr.	1600 c. c.	
Tannin acétique 1/1.	600 gr.	600 gr.	
	10 kil.	10 kil.	

Comme couleur azoïque, on prend le rouge para, le grenat d'α-naphtylamine, l'orangé de toluidine, etc. Les Farbwerke donnent une formule pour leur rouge azophore (diazo-*p*.-nitraniline sous une forme stable).

1000 gr. rouge azophore.
3500 c. c. eau.
446 c. c. soude caustique à 22° B.
1000 c. c. eau.
5000 gr. adragante à 60°.

Pour les manipulations des couleurs bleues, il faut prendre les mêmes précautions indiquées ci-dessus.

Il faut éviter un vaporisage trop prolongé qui brunirait les parties blanches imprégnées de β-naphtol, et pourrait altérer les nuances des couleurs azoïques. Les pièces vaporisées doivent être traitées de suite.

3° **Bleus obtenus par foulardage.** — Le tissu blanchi est foulardé dans le bain de la couleur, on sèche à la hot-flue, imprime s'il y a lieu les réserves blanches ou colorées, vaporise 3 à 5′ au Mather-Platt, passe en bain d'antimoine, lave et savonne.

Exemples d'applications.

	Bleu MR (éch. n° 100).	Bleu MD.
Adragante 60/1000.....	1000 gr.	1000 gr.
Glycérine.....	200 gr.	200 gr.
Sel de nitroso M.....	160 gr.	160 gr.
Dioxynaphtalène.....	»	180 gr.
Résorcine.....	200 gr.	»
Ac. acétique à 6° B.....	1000 c. c.	1000 c. c.
Ac. oxalique.....	60 gr.	60 gr.
Eau.....	1000 c. c.	1000 c. c.
Persulfate d'ammonium.....	30 gr.	30 gr.
Eau.....	4750 gr.	4750 gr.
Tannin acétique 1/1.....	600 gr.	600 gr.
Acétate de soude.....	1000 c. c.	1000 c. c.
	10 lit.	10 lit.

Il faut toujours éviter l'emploi des métaux dans la préparation des couleurs. La quantité d'acide oxalique étant réduite à 3 grammes par litre, il faut employer des rouleaux en caoutchouc, ou, s'ils sont en métal, les recouvrir d'une étoffe mince sans aucun pli. Les auges seront en bois. Lors du passage à la hot-flue des tissus foulardés, il faudra éviter avec soin tout pli, et marcher à une température trop élevée. Le débit de la machine sera réglé de telle façon que le tissu en sorte juste sec et avec une nuance jaune et non verdâtre.

Même précaution au vaporisage et au séchage que pour les articles imprimés.

Réserves sur les bleus nitroso. — 1° *Sur tissu imprimé.* — Les couleurs nitroso se réservent, développées, au moyen des réducteurs et des oxydants. On imprime, par exemple, sur tissu blanchi, des réserves au sel d'étain, sur lesquelles on imprime en même temps ou par la suite un fond au bleu de nitroso.

Réserve blanche.

Bristish-gum 1/1.....	17 000 c. c.
Sel d'étain.....	4 600 gr.
Ac. citrique.....	1 000 gr.
Eau.....	4 000 c. c.

2° *Sur tissu foulardé.* — On peut employer également l'impression préalable des réserves au sel d'étain, mais il est préférable d'imprimer des réserves au sulfite sur le tissu foulardé et séché à la hot-flue. On vaporise ensuite 3′, passe en bain d'émétique, lave et savonne.

Réserve blanche (échantillon n° 101).

British-gum en poudre.....	320 gr.
Eau.....	230 c. c.
Solution neutre de colle 1/2...	50 gr.
Sulfate de potasse à 45° B.....	400 gr.

Réserve colorée.

Colorant.....	Variable.
Acétine.....	40 gr.
Ac. acétique 4° B.....	190 c. c.
Amidon acide.....	470 gr.
Solution neutre de colle 1/2. ..	50 gr.
Tartrate de soude.....	20 gr.
Sulfate de potasse à 45° B.....	200 gr.
	1 k.

Réserve jaune (échantillon n° 102).

30 gr. auramine O.

Réserve rouge (échantillon n° 103).

30 gr. safranine extra AN.
10 gr. thioflavine T.

Réserve verte.

15 gr. vert brillant crist.
15 gr. auramine O.

Réserve bleue.

20 gr. bleu méthylène BB.
10 gr. violet crist.

Cette formation, sur tissu, des oxazines est intéressante, et il est possible qu'elle prenne une certaine extension quand les tâtonnements inévitables à tout début auront été surmontés et que l'on arrivera à une résistance suffisante aux alcalis.

Les Farbwerke travaillent toujours la question pour l'améliorer et la développer. C'est ainsi que paraîtront bientôt les *violets nitroso* et les *verts nitroso*.

Enfin, quand on aura bien en main la fabrication sur tissu, on abordera peut-être celle sur écheveaux. Il ne faut pas oublier qu'aux débuts du rouge paranitraniline on recommandait une foule de précautions qui peu à peu ont disparu de la pratique. Il est probable qu'il en sera de même pour les bleus nitroso.

En tous cas, dès à présent la solution actuelle du problème est un joli succès dont le mérite revient à M. Ullrich, directeur de la teinture et de l'impression aux Farbwerke de Hoechst.

L. L.

RÉMINISCENCES D'UN CHIMISTE COLORISTE ET CONSIDÉRATIONS SUR L'ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE

Par M. A. SANSONE.

Les différents articles parus dans la *Revue* sur l'importante question de l'enseignement de la chimie ne peuvent qu'intéresser vivement, non seulement les lecteurs français, mais tout homme pensant qui désire le progrès de la science pure et appliquée à l'industrie.

Dans ma vie de chimiste, mon lot a été les changements et d'occupation et de résidence; si d'un côté ces déplacements ont quelques désavantages, d'un autre côté ils m'ont été très utiles en me fournissant l'occasion de travailler dans des établissements de premier ordre et de connaître de près les gens d'élite qui ont fait leur succès.

Tout cela a été pour moi une école, une longue expérience, qui m'a permis de me faire des opinions qui, si elles ne s'accordent pas toujours avec celles généralement acceptées, ont cependant l'avantage d'avoir un caractère international et d'être exemptes des préjugés qu'on rencontre quelquefois dans les différents pays. Ce sont quelques-unes de ces idées que je compte exprimer librement et franchement dans cet article.

J'étais encore en Angleterre quand commença le mouvement pour l'éducation technique auquel je pris part moi-même comme professeur à l'École de teinture et rédacteur d'un journal technique bien connu de Manchester.

Mon séjour à Berlin et à Bâle, divers voyages dans des centres industriels importants, et une assez longue demeure dans un des premiers établissements de teinture d'Italie, m'ont mis en contact avec beaucoup de chimistes et, en étudiant les résultats des travaux des maisons de matières colorantes, je me suis formé une idée très claire de ce que les études chimiques ont fait pour l'industrie.

Je considère comme merveilleux les résultats obtenus par l'application de la science de la chimie à l'industrie, et vraiment, ce que le génie humain a accompli pendant ces vingt ou trente dernières années dans les branches de la teinture et de l'impression, et surtout dans la fabrication des matières colorantes artificielles, est prodigieux, mais ceux-là seuls qui sont au courant des travaux industriels peuvent se faire une idée des difficultés que les chimistes et coloristes ont dû surmonter pour arriver à de tels résultats.

Pendant vingt-trois ans de pratique, j'ai été témoin de bien des changements et de bien des conquêtes de la science, et il ne sera pas hors de propos d'en parler ici.

Ce n'est pas une histoire de la teinture que je veux faire, encore bien moins une autobiographie, mais seulement appeler l'attention sur quelques faits que je crois intéressants.

Au sortir du Polytechnikum de Zürich, j'étais, comme plusieurs de mes camarades, rempli d'enthousiasme pour la chimie des couleurs. L'alizarine artificielle, alors récemment parue, commençait cette lutte acharnée contre la garance, qui devait se terminer par la disparition de cette dernière. J'étais directement intéressé dans cette lutte par les traditions de famille et les souvenirs de mon enfance. Mon père, un des hommes les plus entreprenants et énergiques que j'aie jamais rencontrés, faisait un grand commerce de coton et de garance, et avait près de Naples une grande teinturerie de rouge d'Andrinople sur tilés. Une suite de malheurs commerciaux avaient fait disparaître cette usine avant l'arrivée de l'alizarine artificielle, mais il restait toujours dans ma mémoire les gros ballots de garance et de coton, ainsi que le moulin à garance établi, en société avec un Français d'Avignon, par mon père et mon oncle.

Mes souvenirs sur la teinturerie de rouge turc sont aussi très nets.

Mon père avait pour chef teinturier un tout petit homme très énergique et très intelligent qui connaissait bien son métier, mais ne savait ni lire ni écrire. Cependant, il avait réussi, avec l'aide de mon père et des conseils des teinturiers étrangers que mon père faisait venir de temps en temps de l'étranger, à produire un rouge sur tilé aussi beau que possible pour l'époque, et qui avait acquis, sur le marché de Naples, une excellente réputation.

Du temps de mes études à Zürich, il m'est resté des souvenirs bien agréables. Il y avait alors au Polytechnikum deux professeurs de chimie en renom, Emile Kopp et Victor Meyer: ce dernier enseignait la chimie générale et analytique, le premier la chimie appliquée à l'industrie.

Émile Kopp, qui était d'un âge déjà assez avancé, avait beaucoup voyagé et, ayant été dans l'industrie en Angleterre et ailleurs, il en avait une grande expérience. C'était un homme de cœur et très bon pour les étudiants.

Victor Meyer était alors un jeune et brillant conférencier; c'était pour nous, ou tout au moins pour moi, un vrai plaisir de l'écouter. Il parlait si bien que ses conférences étaient fréquentées par un grand nombre d'étudiants, non seulement du Polytechnikum, mais aussi de l'Université de Zürich. Parmi ceux-ci, plusieurs se sont acquis une grande réputation dans la science et ses applications à l'industrie des couleurs. Mon vieil ami Nœlting venait d'être nommé assistant du professeur Kopp, et il nous étonnait déjà par ses connaissances profondes en chimie organique. Witt, sorti de l'École l'année précédente, était employé dans un grand établissement de teinture et impression de rouge d'Andrinople à Zürich, mais on le regardait aussi comme un camarade. Il faisait partie de notre petite société chimique d'étudiants et prenait part à nos réunions, et conférences et à nos excursions. Il nous charmait par sa parole facile et son véritable talent de poète-chimiste. Ses chansons, que l'on chantait en chœur, avaient un grand succès. On y parlait, autant que je puisse me rappeler, de la danse des acides et des alcalis, et de la définition de l'aniline et des autres bases.

Henri Schmid était un des meilleurs de notre armée et un des principaux organisateurs de nos réunions et conférences, voire même de nos « kneipe » ou fêtes bachiques d'étudiants. Weinmann (depuis bien des années à Bâle) était aussi un cher camarade et je me souviendrai toujours de lui

à cause de l'admirable manière dont il tenait ses cahiers de cours. Il avait un don spécial pour noter tout ce qu'il y avait de plus important dans les conférences des professeurs, et d'une manière si précise et si claire que je lui empruntais très souvent ses cahiers pour mes propres études

D'autres camarades encore brillaient par leur intelligence et leur savoir : Dridger, Wecker, Kussmaul, Adolphe Kopp et Édouard Kopp; ce dernier, entré une année après moi, a fait depuis bien du chemin, et a succédé à Horace Kœchlin dans l'importante usine de Lörrach Hermann Brass, fils d'un teinturier en rouge turc en Autriche, était mon grand ami, comme étant intéressé dans la branche de teinture paternelle.

Nous avons fait en 1873 un tour ensemble en Suisse et dans le Voralberg, en Autriche, pour visiter les teintureries de rouge turc, et nous avons trouvé que l'alizarine artificielle était partout introduite malgré le prix élevé auquel elle était vendue alors.

A cette même époque, le distingué professeur actuel, M. R. Gnehm, du Polytechnikum, était assistant d'Émile Kopp

Nos travaux de laboratoire avaient trait à la préparation de la safranine, qui venait d'être découverte, et les bleus de rosaniline qui, quoique déjà connus depuis quelques années, venaient seulement d'être décrits dans le livre sur les couleurs du goudron que le professeur Émile Kopp venait de publier en allemand, dans la collection des ouvrages technologiques de Bolley, et qui fut ensuite traduit en français.

La purification de l'anthracène, la préparation de l'anthraquinone et l'alizarine artificielle étaient aussi les travaux favoris des étudiants. On posait comme problème à étudier la préparation des α et β-naphtols, qui n'étaient encore que produits de laboratoire et ne furent que longtemps après introduits dans l'industrie qui s'en est emparée.

A cette époque, on parlait avec regret du peu d'applications que trouvait la naphtaline dans la fabrication des matières colorantes. Quel développement ce produit a pris depuis!

Gnehm venait de découvrir l'*aurantia*, et un autre des assistants, dont le nom m'échappe, travaillait à préparation de la fuchsine par la méthode de Coupier (sans arsenic) et nous contemplions avec admiration les beaux cristaux de la couleur qu'il nous montrait. Un jeune chimiste envoyé par une fabrique belge, en essayant de préparer les verts méthyles avec le nitrate de méthyle, fut cause d'une petite explosion.

C'était un temps d'études intéressantes dans ce domaine déjà si attrayant de la production des couleurs artificielles.

Après vingt-quatre ans d'absence, j'ai revu Zürich et le Polytechnikum. Le vieux local de la section de chimie et des laboratoires est occupé par une autre branche de science, et un peu plus en haut on a bâti les nouveaux et magnifiques laboratoires e salles de conférences, et je crois qu'il y a peu d'institutions en Europe, Universités, Polytechnikums, qui puissent montrer de plus beaux laboratoires et mieux arrangés que ceux de Zürich.

A mon arrivée en Angleterre, en 1875, les industries française et anglaise occupaient le premier rang dans la fabrication des matières colorantes artificielles, et les violets de Paris de la maison Poirrier, les bleus de rosaniline à l'alcool et les bleus Nicholson de la maison londonienne Brocke, Simpson et Spiller, étaient considérés comme inimitables.

On venait d'introduire l'éosine dans le commerce, et, aussitôt après, la brillante découverte de Nœlting, les rose Bengale, cyanine et la phloxine, dont les magnifiques nuances roses surpassaient en beauté les couleurs anciennes.

Pendant les premières années, l'industrie des couleurs réalisa une merveilleuse série de découvertes qui l'une après l'autre devinrent pratiques Au commencement, on pouvait compter les couleurs introduites ainsi dans le commerce : deux, trois, quatre ou même un peu plus par an : ensuite des groupes entiers de colorants apparurent et on ne les compta plus. Actuellement, c'est l'embarras du choix qui fait réellement la difficulté du chimiste coloriste ou du teinturier; on ne sait à laquelle donner la préférence.

Sans parler de la belle découverte de l'alizarine artificielle et du développement de sa préparation qui a mis dans le temps l'industrie allemande dans une belle position parmi les fabricants, c'est de l'introduction des couleurs azoïques dans le commerce que date le vrai développement de la fabrication des matières colorantes artificielles en Allemagne et qui a placé ce pays au premier rang de cette industrie. Dans ce temps, les maisons de Meister Lucius et Brüning, la Badische Anilin und Sodafabrik, ainsi que Kalle à Biebrich, la fabrique d'Elberfeld et la Société de l'Aniline de Berlin, apportèrent sur le marché l'une après l'autre ces magnifiques colorants de toutes nuances qui révolutionnèrent la teinture de la laine, révolution qui continua par l'application des couleurs d'alizarine à la teinture de la laine et par l'introduction des premiers noirs à l'acide comme le noir naphtol qui, destiné d'abord à la chapellerie par Cassella et Cie, a été pour cette maison le commencement d'une brillante carrière dans la fabrication des matières colorantes artificielles.

Il est pourtant juste d'observer que l'ancienne maison Poirrier a été l'une des premières, sinon la première, à introduire les couleurs azoïques acides; et en effet, les orangés, découverts par Roussin, furent les premières des teintures azoïques acides pour laine et soie. La même maison française introduisit ensuite les écarlates et la roccelline.

En Angleterre aussi, à Londres, une série d'orangés, les tropéolines, furent découverts par Witt et introduites dans le commerce par la maison alors existante, Willams, Thomas et Dower.

Si j'insiste sur les couleurs azoïques, c'est que je considère cette époque comme ayant donné un grand essor à l'industrie des matières colorantes artificielles qui, grâce aux nouvelles méthodes, devenait une industrie absolument scientifique. De cette époque date aussi la conversion des fabriques allemandes en sociétés par actions, soutenues par de grands capitaux qui les ont portées à leur grand développement actuel.

C'est aux travaux de Griess sur les couleurs azoïques, de Witt et d'autres chimistes, et aussi à Hofmann, qui a donné la formule de la chrysoïdine, que nous devons la connaissance des composés azoïques.

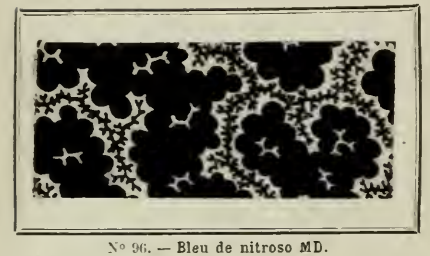
Hofmann, aux premiers temps de l'industrie, s'occupa beaucoup de l'étude des matières colorantes nouvelles au fur et à mesure qu'elles étaient introduites dans l'industrie, et il publiait sur elles des travaux du plus grand intérêt scientifique et technique.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

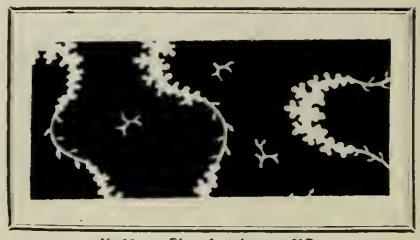
N° 24. Tome II. 1er Décembre 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XV.

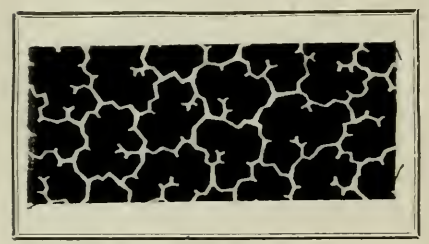
Oxazines produites directement sur la fibre (*Meister*).



N° 96. — Bleu de nitroso MD.
(*HCL nitrosodiméthylaniline* + 2.7. *dioxynaphtalène*)

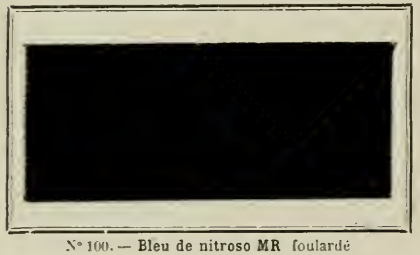


N° 97. — Bleu de nitroso MR.
(*HCL nitrosodiméthyaniline* + *résorcine*)

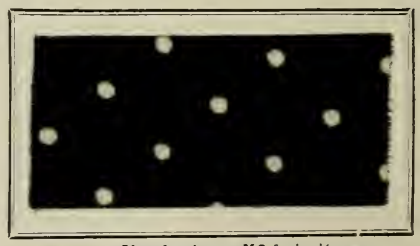


N° 98. — Bleu de nitroso AD.
(*HCL nitrosodiehylaniline* + 2.7. *dioxynaphtalène*)

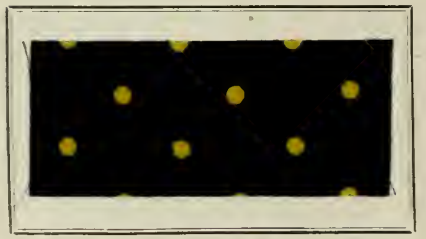
N° 99. — Bleu de nitroso MR. avivé.



N° 100. — Bleu de nitroso MR foulardé



N° 101. — Bleu de nitroso MR foulardé, avec réserve blanche.



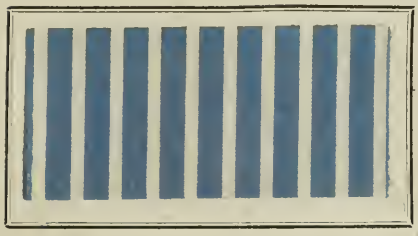
N° 102. — Bleu de nitroso MR foulardé avec réserve jaune.

N° 103. — Bleu de nitroso MR foulardé, avec réserve rouge.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 24. Tome II. 1er Décembre 1898.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XIV.



N° 88. — **Bleu de Nil R.** (*Badische*).

N° 89. — **Bleu crésyle brillant** (2,5 0/0) (*Leonhardt*).

N° 90. — **Jaune direct R.** (1 0/0) (*Bayer*).

N° 91. — **Homophosphine G.** (3 0/0) (*Leonhardt*).

N° 92. — **Benzo brun nitrol G.** (3 0/0) (*Bayer*).

N° 93. — **Benzo brun nitrol 2 R.** (3 0/0) (*Bayer*).

N° 94. — **Noir nouveau pour impression SS.** (*Leonhardt*).

N° 95. — **Noir nouveau pour impression SS** (*Leonhardt*) **plaqué en chlorophénine** (*Clayton*)

L'importance acquise dans le temps par les genres vapeurs dans l'impression des tissus de coton fut due en premier lieu aux extraits de bois de teinture et principalement aux extraits de campêche, quercitron, etc.; mais son vrai développement eut lieu avec les couleurs d'alizarine et les couleurs basiques au tannin.

Outre les violets déjà existants, cette dernière classe se vit bientôt enrichie par une série complète de colorants, comme les verts solides malachite ou brillant, ou Victoria, etc.

Le bleu méthylène a tout à la fois un intérêt historique et scientifique. Il est dû aux travaux du chimiste français Lauth, qui s'occupait beaucoup de la chimie des matières colorantes, et sa découverte forme, selon moi, la dernière importante découverte française après laquelle il est survenu une période de plusieurs années dans lesquelles le génie chimique français a peu produit dans la branche de la chimie des matières colorantes artificielles.

C'est pourtant un devoir agréable pour moi de reconnaître que depuis quelque temps les noms français commencent à se montrer de nouveau dans la littérature scientifique et dans les brevets concernant les couleurs, et en particulier le nom de M. Vidal, inventeur du noir qui porte son nom, et la Société de Saint-Denis (ancienne maison Poirrier) qui fait tous ses efforts pour remettre l'industrie française à un rang élevé.

Il faut aussi mentionner que la littérature scientifique et technique française s'est enrichie dans ces dernières années d'un nombre d'excellents ouvrages sur la teinture et l'impression, et aussi sur les matières colorantes, et le magnifique ouvrage de M. Léon Lefèvre nous montre que l'esprit scientifique français est toujours vigoureux et entreprenant et garde sa place avec honneur dans la science.

Revenant sur le bleu méthylène, il ne faut pas oublier que si c'est des travaux de Lauth que découle sa découverte, c'est Caro et la Fabrique badoise qui ont trouvé un procédé pratique de fabrication en grand de ce produit, et on sait que bien d'autres procédés ont été inventés depuis pour produire cette même couleur.

Le nom de Caro est bien connu des chimistes coloristes, et il fut souvent attaché à des découvertes et aux brevets de la Badische Fabrik.

Un nom qui se trouve souvent répété dans la littérature des couleurs, c'est celui de Martius, de Berlin, qui a découvert le jaune naphtol ou jaune de Martius; c'est à lui qu'est dû le développement de la Société des couleurs de Berlin. Il est intéressant à noter que lui, comme Caro et d'autres chimistes de la génération précédente qui ont été à la tête de l'industrie allemande, a fait ses premières armes de chimiste en Angleterre. C'est en effet à Manchester, dans l'ancienne maison Roberts, Dale et C°, qu'il fut l'élève d'Hofmann.

C'est Martius qui a reconnu l'importance de la classe des colorants directs ou substantifs et qui en a poursuivi la fabrication en grand.

Que peut-on dire de cette intéressante classe de colorants dont l'introduction assez récente est connue de tout le monde? Quel bouleversement dans la teinture du coton!

Les couleurs directes ont été préconisées ou même prophétisées bien avant qu'elles soient apparues dans le commerce.

Je me souviens avoir assisté, il y a quelques années, à Manchester, à une conférence où M. Levinstein exprimait l'opinion qu'il serait possible de trouver des colorants qui puissent teindre directement le coton, et que ce serait dans la classe des azoïques qu'il y aurait le plus de probabilité de les trouver. Il n'était question alors que des couleurs azoïques rouges ou écarlates pour la laine en remplacement de la cochenille.

Cependant les couleurs directes actuelles ne sont pas les premières qui aient teint le coton sans mordançage préalable: il faut se rappeler que les bleus pour coton (de rosaniline) teignaient directement le coton sur bain d'alun.

Les écarlates crocéines, qui ont précédé les rouges Congo, benzopurpurine, etc., teignent aussi sur bain d'alun le coton non mordancé.

Ce fait a été utilisé il y a quelques années pour introduire les écarlates crocéines dans l'Inde, où ils ont été employés peu, il est vrai, parce que la couleur ne résistait pas au lavage, et lorsque le rouge Congo fut introduit, il y eut contre lui, au commencement, un certain préjugé parmi les Hindous, et il fallut leur montrer que le rouge Congo n'était pas comme la crocéine, qu'il ne disparaissait pas en le lavant. On raconte même qu'un voyageur faisait une démonstration pratique aux acheteurs en teignant le milieu d'un morceau d'étoffe de coton et en le frottant ensuite avec un morceau de savon à froid; le rouge, non seulement, ne disparaissait pas, mais il devenait même plus vif.

Lors de mon voyage dans l'Inde, quand je montrais aux intéressés les différentes couleurs teintes sur coton, on me demandait toujours si les couleurs était « *pakka* » (solides) et, chose curieuse, ils donnaient le nom de « *pakka* » au rouge Congo!

En parlant de rouge, il est utile de mentionner deux découvertes anglaises qui ont été ensuite adoptées dans les fabriques du continent européen, après avoir été modifiées et perfectionnées et même appliquées à d'autres produits, et d'où sont sorties de nouvelles applications dans les industries de la teinture et de l'impression.

Je veux parler du rouge naphtol ou couleurs vacancéines, appliquées d'abord par Holliday à Huddersfield, avec l'aide du sulforicinate, et d'une autre invention non moins importante et certainement plus originale : de la primuline de Green.

Dans les deux cas, l'industrie anglaise n'a pas tiré profit de ces deux belles inventions autant qu'elle aurait pu le faire, mais ce sont les fabriques et les coloristes du continent qui ont su en faire d'importantes applications.

Par exemple, le rouge de *p.*-nitraniline a été appliqué d'abord dans les établissements du Continent et la belle méthode de diazotage, d'abord découverte et appliquée par Green sur la primuline, a reçu son grand développement de la maison Cassella qui l'a largement appliquée à ses couleurs diamine et diaminogène, et aussi par d'autres maisons, comme celles d'Elberfeld et de Berlin.

Il ne faut pas oublier que si l'idée première de former les azoïques sur la fibre revient à la maison Holliday, c'est Horace Koechlin qui rendit ce procédé pratique et simple par l'emploi de l'acétate de sodium pour neutraliser l'excès d'acide minéral employé dans la diazotation.

De feu Horace Koechlin, je garde un excellent souvenir; sa grande amabilité, sa bienveillance envers moi et aussi le grand esprit pratique qui le guidait dans ses recherches m'ont toujours frappé.

J'eus, en plusieurs occasions, bien des preuves

de son amitié et de sa bienveillance, et toujours il me prodigua largement ses conseils et ses renseignements. Il ne me refusa pas le précieux concours que je lui demandai lors de l'élaboration de mes ouvrages. Pour le premier ouvrage anglais, il m'envoya nombre d'échantillons et de très utiles informations; pour mon ouvrage français, il fit encore mieux: il voulut relire lui-même et faire les corrections du manuscrit.

Deux fois à Lörrach j'ai joui de la large hospitalité de Horace Kœchlin, de son aimable compagne, et de sa belle famille. Pendant mon séjour, j'eus le grand avantage de faire avec lui des expériences d'impression. Il s'agissait des aminophénols que j'avais essayés en petit à Berlin comme couleurs d'oxydation, et, encouragé par les résultats, on m'avait demandé de les faire répéter en grand à Lörrach.

J'ai toujours gardé le souvenir de l'admirable méthode avec laquelle il procédait: il faisait des expériences par séries de couleurs qu'il préparait et imprimait pour choisir ensuite les échantillons donnant les meilleurs résultats. Il répétait ses séries jusqu'à ce qu'il eût trouvé les meilleures proportions qu'il fallait employer.

On a souvent discuté les causes du grand développement de l'industrie des matières colorantes en Allemagne et en Suisse, et plusieurs écrivains ont émis là-dessus leur opinion, entre autres le célèbre chimiste français Wurtz. C'est la science chimique, c'est le chimiste scientifique qui a porté cette industrie à un si haut degré.

C'est la formation de l'industrie sur la base tout à fait scientifique qui a donné la supériorité aux industries chimiques des couleurs dans ces deux pays (1).

Sans doute, la loi sur les brevets a eu aussi une grande influence en France et en Angleterre sur l'arrêt du développement de l'industrie des matières colorantes, mais pas par les causes qu'on lui attribue généralement.

Les lois françaises et anglaises sur les brevets ont le même défaut, c'est-à-dire qu'il n'est procédé à aucun examen pour voir s'il y a vraiment nouveauté dans l'invention; de là résultent de nombreux procès en contrefaçon.

Il y a quelques années, je passais régulièrement en revue les brevets français et j'ai bien ri des absurdités de soi-disant inventions.

Bien des écrivains en France et surtout en Angleterre déplorent vivement que l'industrie des matières colorantes, autrefois au premier rang, se soit laissée dépasser et on recommande tel ou tel moyen pour trouver remède à cette situation. A mon avis, le cas des deux pays se ressemble beaucoup, et le remède à trouver serait le même pour les deux; mais c'est un remède difficile et long. Ce sont des chimistes scientifiques d'abord et en grand nombre qu'il faudrait former avant tout.

Ce sont les grandes Universités et les grands collèges scientifiques qui devraient former ces chimistes, et ce serait les grandes fabriques de matières colorantes qui devraient encourager la formation ou l'éducation de ces chimistes en les engageant en assez grand nombre, après leurs études.

L'article publié par M. Haller sur l'étude de la chimie ne peut qu'ajouter de l'intérêt sur cette importante question, principalement en vue des résultats qu'on a déjà obtenus à Nancy.

Relativement à l'opinion de M. Haller, que les écoles techniques anglaises n'étaient capables que de former de bons contremaîtres et de bons « managers », je me permets d'observer qu'elles ont fait mieux encore. Elles ont relevé le niveau de la grande industrie de la teinture et de l'impression dans les grands centres de Manchester, Leeds, Bradford, etc. et les a rendus capables de soutenir la concurrence des établissements du continent.

Les classes de chimie pure et appliquée aux industries tinctoriales dans les écoles techniques anglaises ont été fréquentées depuis des années par un grand nombre non seulement d'étudiants, mais aussi par des employés, chefs teinturiers, coloristes, directeurs et même patrons d'établissements, et cet enseignement a eu une grande influence sur la modification des méthodes qui ont été mises au niveau des progrès modernes.

Déjà même avant la création des écoles techniques, le Owens College de Manchester et autres collèges scientifiques ont eu une influence marquée sur les industries chimiques et tinctoriales du Lancashire, et bien des patrons et directeurs ou coloristes des établissements d'impression de Manchester ont été formés dans les laboratoires du Owens College sous l'enseignement des professeurs Roscoe et de Schorlemmer.

Les laboratoires privés anglais, et surtout ceux de Manchester, ont eu encore une grande influence sur le développement de l'industrie locale, et je n'ai besoin que de donner le nom de Crace Calvert, chimiste bien connu dans le monde scientifique industriel de la génération passée, qui fonda un laboratoire qui existe encore dans cette ville et où bien des coloristes et directeurs de fabriques d'impression se sont formés, comme feu O. Neill et autres.

Sur l'enseignement de la chimie et sur les laboratoires scientifiques, j'aurai peut-être l'occasion de revenir dans un prochain article.

Manchester, 1898.

REVUE DES JOURNAUX

SUR L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES EN SUISSE PENDANT L'ANNÉE 1897.

La *Société suisse du commerce et de l'industrie* vient de publier son rapport annuel (2) dans lequel nous trouvons les renseignements suivants concernant spécialement l'industrie des matières colorantes. La production totale de l'industrie des dérivés du goudron de houille (matières colorantes et produits pharmaceutiques) représente une valeur de 20 à 21 millions de francs.

L'exportation des matières colorantes artificielles, qui avait diminué en 1896, a de nouveau augmenté en 1897; elle a subi pendant les trois dernières années les fluctuations suivantes:

1895.....	14.597.838 fr.		
1896.....	13.910.989	Diminution....	686.849 fr.
1897.....	16.511.048	Augmentation.	2.600.059

(1) Voy. Léon Lefèvre, *R. G. M. C*, 1897, p. 98.

(2) *Bericht über Handel und Industrie der Schweiz im Jahr.*, 1897. Zurich, Buchdruckerie vorm. Ulrich e Cº, 1898.

C'est principalement l'exportation en Amérique qui est en augmentation sur l'année précédente, car il a été exporté de Bâle en Amérique :

1895.....	1.993.149		
1896.....	1.803 540	Diminution...	189.608 = 10 %
1897	3.363.260	Augmentation.	1.559.724 = 80 %

Tandis que dans les années précédentes l'exportation était plus considérable en Allemagne et en Angleterre, ce sont maintenant les États-Unis qui consomment le plus de matières colorantes d'origine suisse ; mais si les affaires d'exportation ont été favorables dans ce pays, elles l'ont été beaucoup moins en Asie. Dans les Indes britanniques, pays qui consomme en grande quantité les couleurs pour coton, les affaires ont été paralysées par la peste et par la guerre ; l'exportation au Japon a laissé aussi beaucoup à désirer par suite de circonstances financières défavorables, et il en a été de même en Chine.

L'augmentation de la production totale des fabriques suisses est d'autant plus remarquable que les produits ont considérablement baissé de valeur.

Le prix des matières premières a diminué dans une forte proportion; c'est ainsi que la benzine a varié de 3 schillings à 1 sh. 4 d. et l'aniline de 2 fr. 20 à 1 fr. 25; d'autre part, quelques brevets importants sont tombés dans le domaine public, ce qui a contribué à l'abaissement du prix de certaines couleurs. Les matières colorantes substantives pour le coton sont arrivées à un prix tel que l'on se demande si l'on peut gagner encore quelque chose à les fabriquer.

Les matières colorantes directes rouges et noires, qui valaient encore il y a peu de temps 5 à 10 fr., sont offertes maintenant de 2 fr. 25 à 3 fr. le k.

Le rapport auquel nous empruntons ces détails cite les chiffres des matières colorantes parues sur le marché en 1897 d'après cette *Revue* (1). Parmi celles qui ont été découvertes en Suisse, les couleurs Erio fabriquées à Bâle paraissent prendre une certaine importance; quelques nouvelles matières premières, telles que les acides aldéhydonaphtol-sulfoniques, les dérivés hydrazoniques de divers acides aminonaphtol-sulfoniques, l'acide dinitrodibenzyl-disulfonique, sont aussi de provenance suisse; le champ des matières colorantes dérivées du triphénylméthane s'est enrichi de quelques dérivés nitrés verts, solides aux alcalis; il en est de même des phtaléines de la série des rhodamines. On a fabriqué aussi quelques nouvelles combinaisons de l'acide dinitrodibenzyle-di-sulfonique et quelques nouveaux colorants polyazoïques, la plupart de nuance foncée.

Au sujet de la grande nouveauté de l'année 1897, c'est-à-dire de la fabrication industrielle de l'indigo artificiel vendu sous la dénomination d' « indigo pur » à 17 marks le k. par la Badische Anilin und Sodafabrik, le rapporteur s'exprime en ces termes « La préparation de l'indigo pur est le résultat d'un travail persévérant de quinze années, accompli scientifiquement et industriellement. On se demande maintenant comment se comportera l'indigo artificiel vis-à-vis de l'indigo naturel sous le rapport de l'emploi, de la production et du prix. Jusqu'ici l'indigo pur n'a pas eu un succès bien grand pour l'emploi principal, la teinture à la cuve. Le produit naturel renferme certaines substances, telles que le rouge d'indigo, la colle d'indigo, etc., qui, dans la cuve, ont une certaine influence sur la fixation de la couleur; l'indigo artificiel ne se fixe pas aussi solidement sur la fibre, malgré le mélange des succédanés destinés à remplacer les substances renfermées dans l'indigo naturel.

« Quant au prix, celui de l'indigo bleu naturel varie de 12 marks 50 à 16 marks 50 le k., suivant la qualité, tandis que celui de l'indigo pur est de 17 marks. La production de ce dernier atteindra en 1898 la 1/20 partie de la récolte moyenne de l'indigo. Toutes ces circonstances font voir que l'indigo du commerce jouera encore longtemps un rôle prépondérant. »

Pour ce qui concerne les *extraits de bois*, la consommation en a un peu augmenté par suite de la bonne marche des affaires dans la teinture et l'impression.

Le « bois de campêche » a été très bon marché, 25 % moins cher qu'en 1896; son emploi diminue évidemment et une nouvelle concurrence a surgi par l'installation d'une fabrique d'extraits à la Jamaïque, sur les lieux mêmes où croissent les bois.

Le « bois jaune » est encore employé en assez grande quantité dans la teinture de la laine; quant au « bois rouge », il n'a plus d'importance.

La fabrication des extraits est peu rémunératrice, à cause de la cherté des transports; une amélioration des communications par voie d'eau serait à ce point de vue favorable pour la Suisse. F. R.

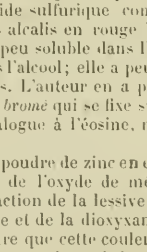
RÉSORCINE ET AC. OXALIQUE. — Sur les matières colorantes qui prennent naissance par l'action de l'acide oxalique sur la résorcine, par **G. O. GEORGIEWICS** (*Mitth. des K. K. Techn. Gewerbe-Museums*, 1898, p. 365). — La condensation de la résorcine avec l'acide oxalique a été opérée il y a longtemps par Claus en chauffant ces deux composés sous pression à une température élevée (200°) et par Gukassianz en les chauffant à une température plus basse (120° environ) avec un agent de condensation comme l'acide sulfurique. On a isolé du produit de la réaction une seule substance dans le premier cas et deux dans le second.

L'auteur a trouvé que cette condensation se faisait d'une manière bien plus nette en chauffant simplement la résorcine avec l'acide oxalique à 140°; en répétant les recherches de Claus et de Gukassianz il a constaté que toutes les matières colorantes sont différentes les unes des autres.

La matière colorante de l'auteur se présente sous la forme d'une poudre jaune qui à l'état pur se dissout dans l'acide sulfurique concentré en bleu indigo et dans les alcalis en rouge brun sans fluorescence. Elle est peu soluble dans l'eau, très facilement soluble dans l'alcool; elle a peu d'affinité pour les fibres animales. L'auteur en a préparé le *dérivé acétylé* et le *dérivé bromé* qui se fixe sur la soie en un rose bleuâtre analogue à l'éosine, mais de nuance moins pure.

Distillée avec la poudre de zinc en excès, la matière colorante fournit de l'oxyde de méthylène-diphénylène, et par l'action de la lessive de soude étendue de la résorcine et de la dioxyxanthane.

On peut admettre que cette couleur est un dérivé du triphénylméthane qui aurait la constitution :



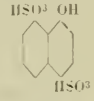
(1) Voir *Rev. gén. des mat. color.*, 1897, p. 362.

En condensant l'acide oxalique avec les *m.*-amidophénol dialkylés, on obtient aussi des matières colorantes qui ne sont pas identiques aux dérivés correspondants de la pyronine, mais qui présentent la plus grande ressemblance avec celles que Meyenburg a préparées en condensant les *m.*-aminophénols dialkylés avec le phosgène et qu'il considère comme dérivés du triphénylméthane. F. R.

MATIÈRES PREMIÈRES

NAPHTOLS ET NAPHTYLAMINES. — Recherches sur les dérivés isomères du naphtalène communiquées par M. le professeur Dr **P. FRIEDLANDER** *Mitth. des K. K. Techn. Gewerbe-Museums Wien.* 1898, p. 309). — Nous rendons compte de celles de ces recherches qui peuvent présenter un intérêt au point de vue de la fabrication et de la connaissance des matières colorantes.

M. **J. Kerpeles** a, sur les conseils du professeur P. Friedlander, étudié un *acide dinitro-α-naphtolsulfonique* dont le brevet allemand 70571 décrit la préparation. Cet acide, qui prend naissance par l'action de l'acide nitrique sur l'acide *α-naphtol-disulfonique S*



constitue une matière colorante jaune qui a été désignée dans le commerce sous les noms de *jaune brillant* et de *jaune naphtol RS*.

D'après son mode de formation au moyen de l'acide S, et par analogie avec ce qui se passe lorsqu'on nitre l'α-naphtol ou l'acide α-naphtol-**2.4**-sulfonique, sa constitution doit être exprimée par la formule

Le jaune naphtol RS est un isomère du jaune naphtol S dont il se distingue par la position du groupe HSO^3, qui dans la marque RS est en 8, c'est-à-dire en péri relativement à l'hydroxyle, tandis qu'il est en 7 dans la marque S. Ce changement dans la position du groupe HSO^3 a une influence assez forte sur la nuance que donne en teinture cet isomère, nuance qui du jaune peut passer au jaune-orange; aussi cette matière colorante n'a-t-elle pas eu d'emploi pratique, étant donné que ce genre de nuance est loin de faire défaut. On sait par contre que la nuance du *dinitro-α-naphtol* jaune de Martius est à peine modifiée par l'introduction d'un groupe HSO^3 en β dans le second noyau.

La matière colorante en question, que l'auteur a préparée à l'état de pureté et analysée, cristallise en aiguilles; son *sel de sodium* est en longues aiguilles fines, son *sel de potassium* cristallise avec 1 mol. d'eau.

M. **Oesterreich** a étudié les *acides* **1. 4** *naphtylène diamine* **-2-***sulfonique* et **2. 3** *naphtylène-diamine*-**6** *sulfonique*.

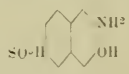
Le premier de ces acides a été obtenu en combinant le sel d'ammonium de l'acide α-naphtylamine-**2**-sulfonique avec le diazobenzène, puis en réduisant la matière colorante ainsi préparée.

Cet acide, très difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement à chaud, fournit, par l'action du perchlorure de fer à froid, une coloration vert foncé qui passe au rouge-cerise lorsqu'on le chauffe; son sel d'ammonium exposé à l'air en solution prend une fluorescence verte intense. On ne peut le diazoter que difficilement et un seul groupe amino paraît réagir au début. L'acide en question est identique à celui que Friedlander et Bockmann ont obtenu autrefois en faisant réagir le sulfite de sodium sur la naphto-quinonedichlorimine (*Bericht*, **22**, p. 590).

L'*acide* **2. 3**-*diamino*-**6** *monosulfonique* a été obtenu par l'Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation demande de brevet A. 3676 du 20 nov. 1893, en chauffant l'acide dioxynaphtalène-sulfonique correspondant avec 2 à 3 p. d'ammoniaque concentrée, à 200-220° C.

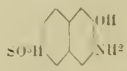
L'acide libre que l'auteur a analysé est très difficilement soluble dans l'eau, même chaude; malgré la présence de deux groupes « amino », il ne donne pas de sels avec les acides minéraux; il donne par contre des sels avec les alcalis. Il fournit par l'action de l'acide nitreux un acide azimine-sulfonique et réagit avec la phénanthrène-quinone. Il se combine très facilement avec une molécule du dérivé diazoïque; la combinaison avec la benzidine est un rouge bordeaux brun qui se fixe directement sur le coton et peut être diazoté et copulé sur la fibre avec le β-naphtol, on obtient alors un brun-bordeaux.

Si l'on fait réagir l'ammoniaque d'une manière moins énergique sur l'acide dioxynaphtalène sulfonique R, un seul des hydroxyles est remplacé par le groupe NH^2. L'Actien Gesellschaft, qui avait fait breveter l'acide ainsi obtenu, le considérait comme différent de celui qu'on obtient en fondant avec la soude caustique l'acide β-naphtylamine disulfonique R. Or, ce dernier ayant la constitution :



I

le premier devait correspondre à la formule :



II

Les recherches de l'auteur montrent que, selon toute probabilité, cette manière de voir est erronée, et que les acides préparés par l'une ou l'autre des méthodes sont identiques : ils doivent être considérés comme correspondant à la formule I.

Les *nitro* et *aminonaphtonitriles*, ainsi que les *acides naphtoïques*, ont fait le sujet des recherches de MM. **H. Heilpern** et M. **Spielfogel** et **M. Armia Fischer** a étudié spécialement l'*acide β-naphtylamine-disulfonique C* qui fait l'objet du brevet allemand 6599 de Cassella et dont la constitution :

a été prouvée par sa transformation en acide **1. 5** naphtalène-disulfonique, en β-naphtylamine et en β-naphtol. F. R.

ACIDE LACTIQUE. — Fabrication, par le Dr **C. DREHER** (*Farber-Zeitung*, 1898, p. 277). — L'acide lactique, comme l'acide tartrique, se présente sous deux modifications isomériques pouvant s'exprimer toutes deux par la même formule chimique $CH^3.CHOH.COOH$, mais différant entre elles au point de vue optique, l'une des deux seules étant active. C'est sous cette dernière modification seulement que l'acide lactique a trouvé des applications dont l'importance chaque jour croissante justifie l'intérêt que l'on peut trouver à connaître sa fabrication.

L'acide lactique est un produit de fermentation de divers corps et particulièrement des sucres. On l'a dans le principe retiré du lait caillé, d'où son nom d'acide lactique ; mais les rendements obtenus ne permettaient pas de faire de ce procédé une fabrication industrielle lucrative. Ensuite on a employé les mélasses, c'est-à-dire les jus résiduels de fabrication du sucre ; mais ces jus, toujours fortement colorés en brun foncé, ne donnaient qu'un acide lactique coloré de cette même couleur ne se pouvant que difficilement éliminer dans le cours de la fabrication. Aujourd'hui, on part de l'amidon ou de la fécule que l'on traite par le malt ou la diastase. On cuit d'abord bien l'amidon avec l'eau pour en faire éclater tous les grains, et on met à digérer quelques jours à 65° C. avec 5 à 10 % de malt. Au bout de ce temps, il s'est transformé jusqu'à 80 % de l'amidon en sucre et le liquide, de laiteux qu'il était auparavant, est presque devenu clair. Il ne restera plus qu'à cuire cette solution pour la stériliser, et elle sera prête à subir la fermentation.

Toute solution sucrée peut donner naissance à trois produits principaux, suivant la nature du ferment auquel elle a été soumise : l'acide acétique, l'alcool, l'acide lactique. Certaines précautions sont toutefois à observer surtout pour ne laisser subsister et se développer dans le liquide que seul le ferment que l'on désire, car il peut facilement s'en introduire ou s'en reproduire d'autres à côté qui, non seulement nuiront à son développement, mais encore donneront naissance à des produits absolument différents de celui à obtenir.

On stérilisera donc toujours avant emploi tous les instruments et appareils en usage, soit par flambage, soit par la vapeur d'eau à 80° C., température à laquelle sont détruits tous les germes, et on veillera, dans la suite des opérations, avec la plus grande attention, à ce qu'il ne se puisse introduire aucun germe étranger dans la cuve de fermentation par l'air ou les poussières.

Ces précautions prises, il ne reste donc plus, pour fabriquer l'acide lactique, qu'à déterminer dans le liquide sucré la fermentation lactique à l'exclusion de tout autre, but que l'on atteindra en y introduisant une ou plusieurs cultures pures d'acide lactique. Pour cela on se procurera, à une station bactériologique, une petite culture de bacilles d'acide lactique. On prélève à l'aide d'un fil de platine un peu de cette culture que l'on examine au microscope avec un grossissement d'environ 800 diamètres. Si la culture est souillée d'autres bacilles, on prend sous le microscope avec le fil de platine un peu d'une partie reconnue comme ne contenant que le bacille lactique et l'introduit dans une nourriture de gélatine stérilisée que l'on porte aussitôt dans une étuve spéciale dont on maintient la température à 35° C. pendant 24 à 30 h. On obtient ainsi de nouvelles cultures dont on vérifie à nouveau la pureté au microscope et que l'on traite comme dans le cas précédent jusqu'à ce que l'on obtienne des cultures ne contenant que le bacille lactique à l'exclusion de tout autre.

Pour, maintenant, favoriser le développement et la reproduction du bacille lactique dans le liquide sucré, il faudra se placer dans les conditions les plus favorables. La meilleure température requise est celle de 35° C. ; de plus, comme tout être organisé, le bacille a besoin, pour son développement, de phosphore et d'azote qu'on lui apportera sous forme de sels (phosphate de soude et sels ammoniacaux ou nitrates). Après avoir donc fait bouillir la solution sucrée pour la stériliser, on y ajoutera ces sels nourrisseurs préalablement dissous, laissera refroidir jusqu'à 35° C. et ajoutera une ou plusieurs cultures pures du bacille lactique.

A partir de ce moment, la fermentation lactique suivra régulièrement son cours, pourvu que l'on ait soin de ne pas laisser le liquide s'acidifier, le bacille ne se reproduisant qu'en milieu neutre ou faiblement alcalin. L'ouvrier chargé de la conduite de la cuve de fermentation s'assurera donc constamment au papier de tournesol de la réaction de la liqueur, et dès qu'il la reconnaîtra acide il neutralisera l'acide lactique formé par l'addition d'une bouillie de craie.

Lorsque la fermentation a cessé, c'est-à-dire après 4 à 8 jours, ce qu'il est facile de reconnaître à ce que le liquide ne devient plus acide, on cuit le tout et filtre au filtre-presse. Le lactate de chaux passe à l'état de liquide clair et est concentré ensuite jusqu'à ce qu'il se prenne par refroidissement. On décompose alors ce lactate de chaux par un acide sulfurique à 60-70 %, et filtre à nouveau pour séparer le sulfate de chaux formé. On obtient ainsi un acide lactique d'une teneur de 25 à 30 % que l'on concentre ultérieurement dans le vide jusqu'à 50 à 70 % qui est la teneur de l'acide commercial.

100 k. d'amidon contenant 80 % de matière sèche donnent ainsi 130 k. d'acide lactique à 50 %.

Pour obtenir un acide lactique plus pur, ce qui n'est pas le cas pour l'usage en teinture, mais seulement pour l'emploi pharmaceutique, on fera cristalliser une ou plusieurs fois le sel de chaux, transforme en sel de plomb l'acide obtenu par décomposition du sel de chaux, et met de nouveau en liberté l'acide lactique par un courant d'hydrogène sulfuré, puis concentre après filtration. G. F.

COULEURS

INDIGOTINE. — Dosage sur la fibre, par **A. BINZ** et **F. RUNG** (Extrait de la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 904). — Les auteurs ont soumis à une étude comparative les différentes méthodes qui ont été préconisées pour le dosage de l'indigo sur la fibre ; ils sont arrivés à la conclusion à laquelle étaient aussi arrivés d'autres auteurs, si nous ne faisons erreur, savoir que c'est l'extraction de la matière colorante au moyen de l'acide acétique glacial qui donne le meilleur résultat ; mais leur travail renferme des données analytiques comparatives qui présentent de l'intérêt. Ils se sont spécialement occupés de la méthode à l'hydrosulfite (procédé Renard modifié par les auteurs) et de la méthode à l'acide acétique. La première consiste à chauffer, au bain-marie, le tissu à analyser avec une solution d'hydrosulfite jusqu'à décoloration complète de la fibre ; au lieu d'analyser ensuite une

partie seulement du liquide, comme l'indique Renard, les auteurs retirent tout le liquide du ballon dans lequel on a fait l'opération et le lavent à plusieurs reprises avec de l'eau chaude : la solution d'indigo blanc est retenue par le tissu d'une manière si tenace qu'il ne faut pas moins de 2 1/2 à 3 litres d'eau pour laver quantitativement quelques décigrammes seulement de matière colorante. Après avoir oxydé la liqueur en y faisant passer un courant d'air, on filtre l'indigotine sur un filtre taré.

La seconde méthode consiste à extraire, à feu nu, au moyen de l'acide acétique glacial, le tissu à examiner : l'opération dure 3 à 4 h. et les quantités convenables sont, pour 10 gr. de coton, 150 c. c. d'acide acétique : le produit de l'extraction est coulé dans 300 c. c. d'eau. Au lieu de filtrer à la trompe, comme l'indique Brylinski qui a recommandé cette méthode, les auteurs ont trouvé préférable d'ajouter 150 c. c. d'éther. L'indigotine reste quantitativement en suspension dans la couche supérieure d'éther : on sépare l'acide acétique aqueux qui se trouve au-dessous au moyen d'un entonnoir à robinet, puis le reste est filtré et lavé avec de l'alcool et de l'éther.

La table ci-dessous indique les résultats obtenus par chaque méthode ; la substance a été desséchée à 110° et le % se rapporte au poids du coton teint.

	MÉTHODE A L'HYDROSULFITE			MÉTHODE A L'ACIDE ACÉTIQUE		
Numéros	Poids du tissu en gr.	Indigotine.	%	Poids du tissu en gr.	Indigotine	%
1	14.443	0.2375	1.65	9.358	0.1700	1.81
	—	—	—	9.722	0.1675	1.72
2	12.126	0.2345	1.87	9.094	0.1705	1.87
3	14.622	0.2268	1.52	9.944	0.175	1.91
	13.555	0.2400	1.77	7.774	0.143	1.85
4	11.994	0.2[illegible]2	2.10	9.703	0.2185	2.24
	—	—	—	11.187	0.2[illegible]	2.52
5	14.504	0.2[illegible]	1.53	9.287	0.172	1.86
	—	—	—	10.628	0.2[illegible]	1.91
6	13.703	0.2[illegible]	1.56	10.102	0.158	1.56
7	11.631	0.1451	1.3[illegible]	10.025	0.1[illegible]2	1.4[illegible]
8	9.926	0.1940	1.95	9.58	0.1951	2.05
	9.551	0.1812	1.84	12.41	0.2421	1.95

Comme on le voit, la méthode à l'acide acétique donne des résultats toujours un peu supérieurs à ceux de la méthode à l'hydrosulfite ; on a supposé que cela provenait du fait qu'il se forme dans le premier procédé un peu d'acétyl-cellulose, mais des essais faits par les auteurs montrent que ce dérivé reste en solution dans l'éther et ils considèrent la méthode en question comme étant la meilleure de toutes celles qui ont été proposées. F. B.

TEINTURE ET IMPRESSION

COULEURS LANACYLE. — Teinture sur laine, par M. G. ROBRECHT (*Färber-Zeitung*, 1898, p. 203).

Les couleurs lanacyle se trouvent dans le commerce sous cinq marques : bleus lanacyl BB et R, bleus marine lanacyl B et 3B, et violet lanacyl B. Teint difficilement en bain neutre, lentement en bain légèrement acidulé, rapidement avec addition suffisante d'acide acétique ou de tartre, elles teignent, dans la plupart des cas, avec 15 à 20 % de sulfate de soude cristallisé et 5 % d'acide acétique. On entre à froid dans le bain contenant en dissolution le colorant, le sulfate de soude et l'acide acétique, et après quelques minutes fait arriver la vapeur, la réglant de façon à monter en 1/2 heure au bouillon que l'on maintient 3/4 heure à 1 heure. Pour achever l'épuisement du bain, on ajoute alors en deux fois encore 5 % d'acide acétique préalablement étendu avec beaucoup d'eau ; au besoin on ajoutera encore ultérieurement du tartre.

Cassella recommande de teindre en présence d'acétate d'ammoniaque, mais ce procédé n'est avantageux que dans le cas de pièces difficiles à teindre à fond. On prendra alors 6 % de ce sel et procédera pour le reste comme avec le sulfate de soude. Il faut veiller à ce que l'acétate d'ammoniaque ne soit pas alcalin, et dans ce but on travaillera toujours avec un léger excès d'acide acétique. Avec ce procédé, la teinture dure toujours plus longtemps, mais on y trouve l'avantage de pouvoir teindre à fond les pièces les plus épaisses.

La solidité à la lumière des couleurs lanacyle est très bonne, particulièrement pour les bleus BB et R ; puis viennent le violet, et enfin les bleus marine. Au décatissage, les bleus marine et le violet seuls peuvent être considérés comme offrant une résistance suffisante. Ces colorants tiennent bien au frottement, au repassage, à la sueur et aux alcalis. Leur solidité au foulon n'est suffisante que dans le cas d'un foulonnage léger.

L'avantage de ces colorants est de ne pas décharger sur les blancs, coton ou laine, à côté desquels ils se trouvent dans le tissu ; toutefois, dans le cas des blancs laine, il faudra désoufrer avant tissage, les couleurs lanacyle étant très sensibles au soufre.

NOIR DIAMINOGÈNE. — Teinture à la continue sur pièces mercerisées, par M. A. KERTESZ (*Farber-Zeitung*, 1898, p. 246). — Les appareils se réduisent en somme à deux cuves à roulettes divisées chacune en trois compartiments. Dans la première cuve s'effectuera la teinture proprement dite ; dans la seconde la diazotation et la copulation ou développement.

Chacun des compartiments mesure 120 cent. de profondeur sur 80 cent. de long et une largeur correspondant à celle du tissu. Pour la teinture, on montera chacun d'eux, dans le cas par exemple de pièces étroites de 80 cent. de large, avec :

200 gr. soude Solvay.
2 kil. diaminogène B brev.,
0,75 » huile pour rouge turc.
2 » sulfate de soude calciné.

Pour nourrir ensuite le bain, bien que les quantités à employer soient très variables suivant la marchandise, on peut se baser sur une addition de :

50 gr. soude Solvay,
350-400 » diaminogène B brev.,
50 » huile pour rouge turc,
350-400 » sulfate de soude calciné pour chaque 10 kilos de coton sec.

Le fond de chacun des compartiments est muni d'un serpentin permettant de chauffer le bain soit à la vapeur directe, soit à la vapeur indirecte. Au début de la teinture, on chauffera directement pour porter les bains à l'ébullition, puis une fois cette température atteinte et la teinture en marche, on continuera à chauffer indirectement pour ne pas diluer les bains par trop de vapeur condensée.

La teinture s'effectuera alors en faisant passer les pièces dans cette cuve à une vitesse d'environ

1000 mètres à l'heure. On rince ensuite légèrement à l'eau et les pièces sont prêtes à être diazotées et développées, opération qui se fait à la continue dans une cuve analogue à la précédente.

Le premier compartiment est celui où s'effectuera la diazotation; il contient le mélange de nitrite et d'acide chlorhydrique qui se renouvellent constamment par le moyen de deux réservoirs placés plus haut et contenant l'un le nitrite, l'autre l'acide, qui viennent se réunir et se mélanger seulement dans le bain. On montera ce bain, au début, avec :

1 1/2 gr. nitrite de soude et
5 » acide chlorhydrique par litre, et on nourrira ensuite avec :
1 °/₀ » de nitrite et
3 °/₀ » d'acide chlorhydrique du poids du coton à diazoter.

Le second compartiment servira au lavage : il y circule dans ce but de l'eau courante, à laquelle on ajoutera un peu d'acide chlorhydrique de façon que l'eau de lavage soit toujours légèrement acide.

Le troisième compartiment enfin est celui qui contiendra le bain de développement. Il est surmonté comme le premier d'un réservoir qui servira à l'alimenter.

Suivant alors la nuance à obtenir, ce bain de développement sera monté en diamine, diamine et résorcine ou diamine et β-naphtol. Pour diamine, par exemple, on montera la cuve avec :

0,4 gr. diamine 93 °/₀,
0,5 soude Solvay par litre de bain, et on nourrira avec :
0,3 °/₀ diamine 93 °/₀,
0,5 °/₀ soude Solvay,

calculés sur le poids de coton sec mis en œuvre.

Dès lors, les pièces teintes dans la première cuve passeront dans cette seconde cuve pour y être diazotées et développées, resteront entassées quelque temps, 1/2 heure environ, sans être lavées, puis seront rincées et au besoin savonnées. G. F.

Nouveaux colorants phénoliques (1), par **M. R. BERNARD** (Extrait du *Moniteur scientifique*, 1898, p. 782).

Ces produits, formés par la dissolution de couleurs insolubles dans le phénol, sont particulièrement recommandés pour l'impression ; brevetés par M. Gassmann (1), ils sont exploités par la *Société chimique des usines du Rhône*, anciennement Monnet.

Leur application est simple : on mélange le colorant à un épaississant et à de l'ac. acétique, et vaporise 20', après impression. Pour les colorants basiques, on ajoute du tannin, et, après vaporisage, passe en émétique à 10 gr. par lit. La plupart des couleurs, sauf les roséolines, supportent un savonnage.

Les *roseolines JS*, *BS*, *5BS* et *6BS* sont des solutions, dans le phénol, des éthers insolubles des fluoresséines halogénées.

Elles s'emploient sur laine et sur soie, en donnant des teintes allant du rose jaune au rose violacé.

Les *carborubines S* et *JS* sont des solutions phénoliques de rhodamines insolubles; sur coton, elles donnent des roses brillants d'une solidité relativement bonne : le savon bouillant les fonce et les acides les bleuissent.

Carboionines BS et 2BS, *mauvazine S*. — Colorants violets dissous dans le phénol donnant des nuances vives résistant bien au savon, remontant aux acides et ne variant que relativement peu au chlore.

Les *carbazurines RS*, *BS* et *2BS* sont des bleus, genre bleu-acétine, dont les nuances varient du bleu vert au violet bleu. Ils résistent aux alcalis, aux acides et au chlore.

La *gallazurine S* est recommandée pour l'impression sur laine en pièces et en tilés où elle remplacerait la phénocyanine et le bleu d'alizarine. On peut imprimer au tannin ou au chrome.

Héliazurine S. — Bleu insoluble du triphénylméthane dissous dans le phénol, destiné à l'impression de la soie et du coton.

Les *cariobrysines JS* et *NS* donnent des gris d'une bonne solidité ; la *chlorobrysine S* un ton verdâtre, genre céruléine, solide au savon et aux acides.

L'auteur signale encore les *chromabrysines*, qui donnent des bruns sur chrome, la *nigrocarbine*, qui sur soie fournit des noirs bleus, et les *azobrysines* au tannin.

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

BREVETS ALLEMANDS

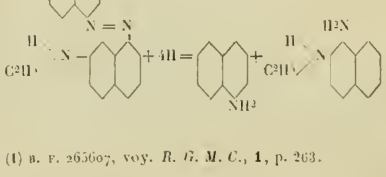
MATIÈRES COLORANTES (Cl. 23).

AZINES. — **Préparation d'un colorant basique rouge (naphtazonium)** (*Nœtzel*) (D. P. 99545, 18 fév. 98-19 sept. 98).

Ce colorant s'obtient par oxydation du 1-amino-2-alcoïlaminonaphtalène avec l'α-naphtylamine. Ex. :

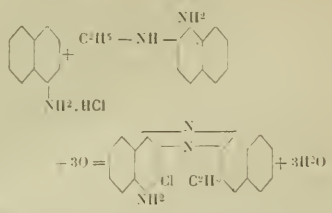
(1) Ce titre n'est pas très heureux ; il expose à plusieurs interprétations qui ne sont pas la vraie. En effet, ces colorants ne sont pas nouveaux et ils ne sont nullement phénoliques ; ce sont simplement des couleurs dissoutes dans le phénol. C'est donc comme si l'on appelait « nouveaux colorants alcooliques » des solutions alcooliques de colorants connus et employés couramment.

On obtient la matière première pour la préparation de ce colorant par réduction d'α₁-naphtaléneazoéthyl-2-naphtylamine. Ce corps est scindé par réduction et on a le mélange des produits nécessaires à la préparation du nouveau colorant :



(1) B. F. 265607, voy. *R. G. M. C.*, 1, p. 263.

Par oxydation de ce mélange, on a :

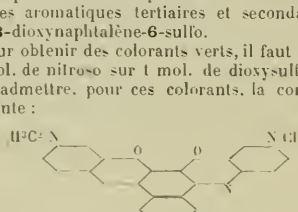


On chauffe à l'ébullition un mélange de 3 p. 3 d'α_1-naphtalèneazoëthyl-β-naphtylamine et 30 p. d'ac. acétique glacial et réduit au moyen de 6 p. de poudre de zinc. On filtre, dilue avec de l'eau froide et oxyde la solution au moyen de 1 p. 7 de bichromate de potasse. Le colorant prend naissance très rapidement; on acidule par 2 p. de HCl et précipite par le sel. Ce produit teint en rouge écarlate la laine, la soie et le coton tanné.

OXAZINES. — **Prépar. d'oxazines vertes acides** *Levinstein* (D. P. 97875, 10 août 97-2 juin 98).

Ce brevet a pour but la préparation d'oxazines vertes par l'action des *p.*-nitrosocombinaisons des amines aromatiques tertiaires et secondaires sur le **2-3**-dioxynaphtalène-**6**-sulfo.

Pour obtenir des colorants verts, il faut faire agir 3 mol. de nitroso sur 1 mol. de dioxysulfo et l'on peut admettre, pour ces colorants, la constitution suivante :

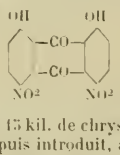


Ex. 1. On chauffe, dans une marmite munie d'un agitateur, à 90°-100° C., un mélange de 26 kil. 2 dioxynaphtalènesulfo dissous dans 450 lit. d'eau et 56 kil. HCl nitrosodiméthylaniline. La réaction est très énergique et la masse se colore en vert. Après disparition du dérivé nitrosé, on continue à chauffer pendant 2 à 3 h., puis verse dans l'eau et filtre le colorant insoluble qu'on lave plusieurs fois avec de l'eau. Pour rendre ce colorant sol., on le transforme en sel de soude. Il teint en bleu vert la laine chromée.

ANTHRACÈNE. — **Prépar. de dinitrochrysazine** (*Bayer*) (D. P. 98639, 23 juill. 97-12 juill. 98).

Ce colorant s'obtient par l'action de 2 mol. de NO^3H sur la chrysazine en solution dans SO^4H^2.

Ce colorant teint la laine chromée en nuances bleues très solides.



Ex. : On dissout 15 kil. de chrysazine dans 200 kil. de SO^4H^2 66° B., puis introduit, à 20°-30° C., 39 lit. d'un mélange de SO^4H^2 et NO^3H renfermant 200 gr. de NO^3H par lit. Au bout de quelques heures, on filtre et lave à l'eau. La *p.*-dinitrochrysazine se dissout en jaune dans SO^4H^2.

AZOÏQUES. — **Prépar. de colorants polyazoïques substantifs** (*Schneider*) (D. P. 98438, 28 mars 97-25 juin 98).

Ce brevet a pour but la préparation de colorants substantifs par l'action de 1 mol. tétrazo-*p.*-diaminodiphényldisazorésorcine en solution alcaline sur 2 mol. des ac. suivants :

Aminonaphtolsulfo G, aminonaphtoldisulfo 2R, aminonaphtoldisulfo H, **1-7** aminonaphtol **4-6** disulfo K.

La *p.*-diaminodiphényldisazorésorcine s'obtient par l'action de 2 mol. de diazo *p.*-nitraniline sur 1 mol. de résorcine et réduction alcaline.

Ex : On copule le tétrazo de 3 kil. 5 de *p.*-diaminodiphényldisazorésorcine avec 4 kil. 8 d'ac. aminonaphtolsulfo G en solution alcaline. Il se forme immédiatement un précipité noir violet qu'on chauffe légèrement et filtre. Ce colorant teint le coton en noir. On peut, dans l'ex. précédent, remplacer l'ac. G par des quantités correspondantes des différents ac. mentionnés plus haut.

Prépar. de colorants substantifs disazoïques mixtes dérivés du 1. 8-aminonaphtol-4 sulfo (*Actien. Gesell.*) (D. P. 98969, 31 déc. 97-2 août 1898).

Pour obtenir ces colorants, ont fait réagir, pour commencer, le tétrazo de dianisidine ou tolidine sur 1 mol. **1. 8**-aminonaphtolsulfo S, puis on copule le produit intermédiaire formé avec 1 mol. de γ-aminonaphtolsulfo.

Ex. : On introduit le tétrazo de 21 kil. 2 de tolidine dans une solution alcaline de 23 kil. 9 **1. 8** aminonaphtolsulfo. Le produit intermédiaire se précipite immédiatement. Au bout de peu de temps, on laisse couler dans le produit intermédiaire une solution alcaline de 26 kil. 1 de γ-aminonaphtolsulfo. On remue pendant quelques heures, chauffe et précipite le colorant par le sel. Ce produit teint le coton non mordancé en nuances indigo.

En remplaçant la tolidine par la dianisidine, on obtient un colorant plus vert.

Prépar. de colorants disazoïques basiques dérivés des aminobenzylamines (*Meister*) (D. P. 99127, 3 sept. 96-9 sept. 98).

On prépare ces colorants en diazotant les aminobenzylamines et en faisant réagir ces diazos sur des colorants monoazoïques ou sur des amines aromatiques primaires, puis rediazotant les colorants aminoazoïques formés et copulant avec des amino et oxy-dérivés.

Ex: On introduit le diazo de 195 parties HCl *p.*-aminobenzylamine dans une solution de 107 p. de *m.*-toluidine et 100 p. de HCl, en présence d'acétate de soude. Au bout de quelques heures, on porte à l'ébullition, puis ajoute 150 p. de HCl et diazote avec 69 p. de nitrite de soude. On laisse couler la solution du diazo dans une solution alcaline de 144 p. de β-naphtol. Après avoir chauffé le tout à l'ébullition et acidulé à l'ac. muriatique, on précipite le colorant par le sel.

On obtient par ce procédé, suivant les copulants employés, des colorants teignant les tissus mêlés laine et coton en nuances variant du rouge au brun.

Prépar. de matières colorantes pour laine au moyen du 1. 8-aminonaphtol-4. 6-di-

sulfonique [*Kalle*] (D. P. 99164, 2 nov. 93-10 sept. 98).

Par copulation du **1. 8. 4. 6.** aminonaphtoldisulfo avec des combinaisons diazoïques, on peut obtenir deux séries de colorants, suivant que l'on copule en milieu alcalin ou en milieu légèrement acide. Les colorants obtenus par copulation avec 1 mol. d'une combinaison diazoïque en milieu alcalin sont particulièrement intéressants; ils peuvent se diazoter sur la fibre.

Ex: On introduit le diazo de 9 k. 3 d'aniline dans une solution alcaline bien refroidie de 38 k. de **1. 8. 4. 6.** aminonaphtoldisulfo. On précipite le colorant à chaud, par le sel. Il teint la laine en rouge à reflet bleu. En remplaçant l'aniline par la xylidine, la *p.*-toluidine, l'ac. sulfanilique, l'α-naphtylamine, etc., on obtient des colorants teignant la laine en nuances variant du rouge au violet.

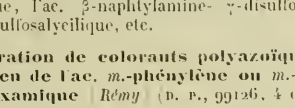
Prépar. de colorants disazoïques secondaires au moyen de l'ac. périchlornaphtol 3. 6 disulfo [*Cassella*] (D. P. 99227, 10 nov. 94-10 sept. 98).

Ces colorants s'obtiennent par copulation du périchlornaphtol **3. 6** disulfo avec des combinaisons diazoïques obtenues par copulation des acides diazosulfoniques ou diazocarboniques avec l'α-naphtylamine.

Ex : On diazote 30 k. 3 d'α-naphtylamine **3. 6** disulfo et combine en solution acide avec 14 k. 3 d'α-naphtylamine. Puis on rediazote et précipite l'ac. diazoazosulfonique formé par le sel. On filtre et introduit le produit filtré dans une solution alcaline (Solvay) de 34 k. d'ac. périchlornaphtoldisulfo. Le colorant formé est très soluble et teint la laine en bleu noir. On peut, dans l'ex. précédent, remplacer l'ac. α-naphtylaminedisulfo par l'ac. sulfanilique, l'ac. β-naphtylamine-γ-disulfo, l'ac. aminosulfosalycilique, etc.

Préparation de colorants polyazoïques au moyen de l'ac. *m.*-phénylène ou *m.*-tolnylènoxamique [*Rémy*] (D. P., 99126, 4 oct. 95-16 sept. 96).

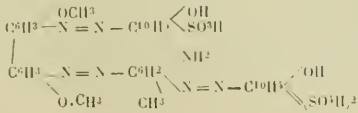
Ces colorants teignent très bien le coton non mordancé, ainsi que la laine neuve en bain acide et la laine chromée. Ils répondent à la formule générale suivante :



R = ac. amino ou phénolsulfonique.

R', R'' = amine, phénol ou leurs acides sulfoniques ou carboniques.

Ex. : On diazote 45 k. de colorant obtenu suivant D. P. 86791 (après avoir scindé l'ac. oxalique) dissous dans 1500 l. d'eau alcaline. Le diazo se précipite; au bout de 1/2 heure, on le coule dans une solution alcaline de 7 k. 2 de β-naphtol, 10 k. 5 de NaOH 36° B. et 200 l. d'eau. Laisser reposer pendant 24 h., puis précipiter le colorant par le sel. Ce produit teint le coton en bleu.



Prépar. de colorants azoïques solubles dérivés des safranines [*Meister*] (D. P., 99574, 17 sept. 97-3 oct. 98).

Ces colorants s'obtiennent par l'action des combinaisons diazoïques des dialcoylsafranines asymétriques sur la β-naphtylamine.

Ex. : On diazote 8 k. de diéthylphénosafranine (obtenue par oxydation d'un mélange de 1 mol *p.*-aminodiéthylaniline + 2 mol. d'aniline) au moyen de 8 k. de HCl et 14 k. de nitrite de soude. On laisse couler la solution bleue du diazo dans une solution de 28 k. de β-naphtylamine et 23 k. HCl dans 250 l. d'eau. Au bout de quelques heures, on précipite le colorant formé par le sel, filtre, presse et sèche. Ce produit teint le coton tanné ainsi que le coton non mordancé en nuances bleu verdâtre.

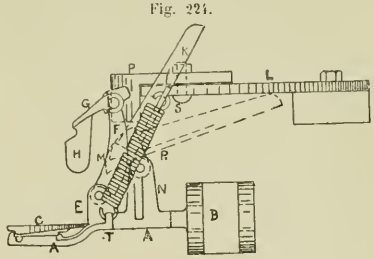
On peut, dans l'exemple précédent, remplacer la diéthylphénosafranine par la diméthylphénosafranine, la diméthyltolusafranine, la diéthyltolusafranine, la diméthyltoluphénosafranine, la diéthylphénotolusafranine, etc.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS (Cl. 8).

Pincette pour machines à tendre, à sécher, etc. [*J. Horton et W. Horton à West-Vale, près Hallifax, C. Heat et W. Tweedale Heaf à Chaldershaw Mills Rochdale* (*Lancaster*)] (D. P. 97692, 2 juin 97-25 juin 98).

La partie essentielle est un levier à ressort KM fixé à la partie supérieure de la pincette E et qui la maintient dans sa position, qu'elle soit ouverte, ou qu'elle soit fermée, et de plus ce le-

Fig. 224.



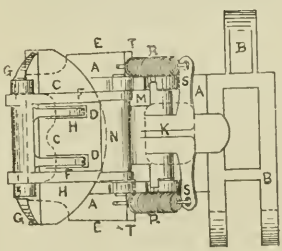


Fig. 225.

vier exerce une certaine pression sur la touche H lorsqu'elle repose sur le tissu (fig. 224 et 225).

Chaque anneau B de la chaîne est muni d'un levier A auquel est fixée la plaque C supportant la partie supérieure de la pincette; celle-ci se compose des leviers F, de la tringle G et de la touche H. Le buttoir N est fixé aux deux leviers F et il est maintenu par le crochet M qui est fixé au levier mobile K portant un ressort R. Lorsque la chaîne est en mouvement, le tissu glisse sous la touche H jusqu'à ce que cette dernière perde son support et retombe dans la cavité D de la plaque C; à ce moment, la tringle G s'empare des bords du tissu, la pincette est fermée et elle y reste par l'intermédiaire du levier KM dont le crochet M s'accroche au buttoir N.

Après le passage du tissu, la pincette s'ouvre d'elle-même; le levier K touche une autre plaque semblable à C; il descend et fait remonter par suite la partie supérieure de la pincette.

Procédé de fabrication d'une soie artificielle à l'aide de la cellulose dissoute dans une solution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque [*H. Pauly* (*Allemagne*)] (D. P. 98642, 1er déc. 97-7 juin 98).

La matière première dont on se sert généralement dans la fabrication de la soie artificielle est la cellulose nitrée dissoute dans des dissolvants organiques; l'inflammabilité excessive de ce produit a rendu nécessaire une dénitrification qui est loin d'être complète. C'est pourquoi l'on a proposé maintes fois de se servir d'une solution de cellulose pure, par exemple du liquide sirupeux résultant de l'action de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique sur la cellulose, ou d'une solution de cellulose dans le chlorure de zinc. On n'a pas obtenu un résultat pratique parce que les fils obtenus en faisant passer ces solutions par un système de tubes capillaires avaient un diamètre trop grand par rapport aux fils de soie naturelle (0,004-0,009mm) et ne pouvaient guère servir qu'à la fabrication des fils carbonisés que l'on utilise dans les lampes électriques à incandescence; de plus, ces fils étaient trop peu tenaces et se déchiraient souvent durant la fabrication même.

L'inventeur a obtenu de meilleurs résultats en se servant d'une solution déterminée d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque, saturée de cellulose pure.

La cellulose d'origine quelconque, lavée et dégraissée, est dissoute dans une solution renfermant 15 gr. de cuivre et 150 gr. d'ammoniaque par litre; une telle solution dissout en moyenne 45 gr. de cellulose p. lit., si l'on a soin de digérer durant huit jours à peu près, en évitant toute élévation de température qui pourrait favoriser la décomposition de la cellulose dissoute. On fait passer ensuite cette solution filtrée par un système d'ouvertures capillaires, en recueillant le fil formé dans un dissolvant convenable pour le cuivre et l'ammoniaque, par ex. l'acide acétique étendu. Le fil est embobiné dans ce liquide dès sa sortie de l'ouverture capillaire.

Les avantages du procédé indiqué vis-à-vis des procédés en usage consistent dans l'emploi d'une matière première moins inflammable, et de plus on n'a besoin que de dissolvants inorganiques moins coûteux que l'alcool et l'éther employés pour la cellulose nitrée; le cuivre et l'ammoniaque, étant retenus par l'acide dilué, peuvent rentrer dans la fabrication, ce qui n'a pas lieu pour les dissolvants organiques cités, qui se volatilisent à la sortie du fil.

Porte-bobines pour la teinture, l'apprêt, le lavage, etc., en bobines [*G. Linkmeyer*] (D. P. 97343, 27 mars 97-2 juill. 98).

Le cylindre (*b*) est pourvu de perforations (e^1e^1), obliques par rapport à son axe et dans lesquelles on fixe les bobines (e^2e^2); afin de les empêcher

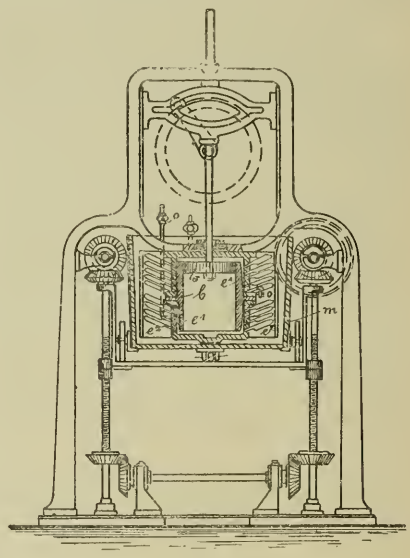


Fig. 226.

de tomber lorsque le bain de teinture les traverse sous pression, on passe sur le tout une enveloppe métallique, qui, étant supportée par les bobines mêmes, les presse fortement dans la perforation (e^1e^1) (fig. 226).

Appareil pour plisser ou gaufrer les étoffes [*Crepet et Ratignier*] (D. P. 98157, 2 août 97-13 juill. 98).

L'étoffe (T), tendue par les rouleaux (O), passe sur le tambour métallique poli (A), chauffé à la vapeur, et y est appliquée par les rouleaux à frottement (M); à partir de ce moment, elle est soumise à l'action des courroies sans fin (G) qui passent sur (A) et sur le tambour en bois (B), la vitesse de rotation de ce dernier étant inférieure à celle de (A). Par suite, ces courroies

formeront des plis sur l'étoffe qui tend à se déplacer plus vite ; dans le but de fixer ces plis, on fait arriver constamment un jet de vapeur sur l'étoffe en (P), qui est séchée ensuite par le cylindre chauffé (A). Les courroies sont guidées par les rouleaux (C) et (D) munis de rainures ; en variant la distance des courroies entre elles, on arrive aux effets les plus variés ; on peut rem-

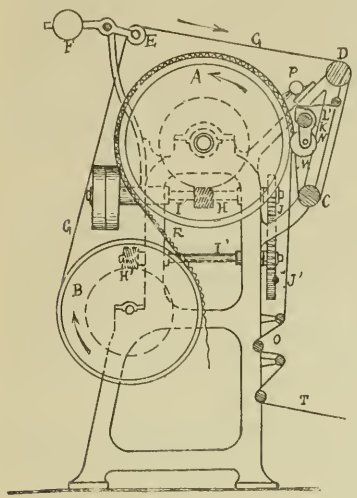


Fig. 227.

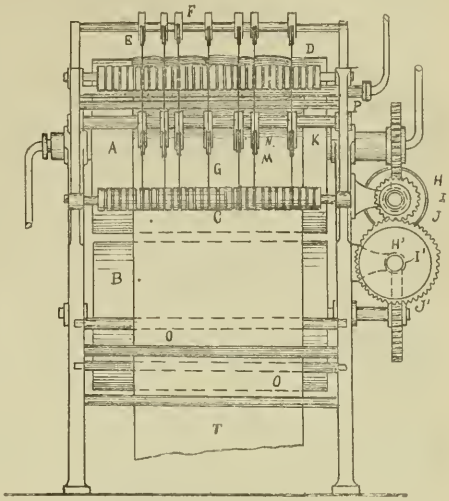


Fig. 228.

placer les courroies par des chaînes qui laissent une certaine empreinte sur l'étoffe, ou bien par des rubans en velours, etc., dont l'envers est collé et qui se dévident sans cesse en se fixant sur le tissu plissé (fig. 227 et 228).

Machine à tondre à deux rouleaux tondeurs, tondant le tissu dans deux directions opposées [*A. Mathonet et E. Mathonet*] (D. P. 97801, 17 août 97-24 juin 98).

La pièce guidée par les rouleaux (*b*) est tondue dans une certaine direction par le rouleau ton-

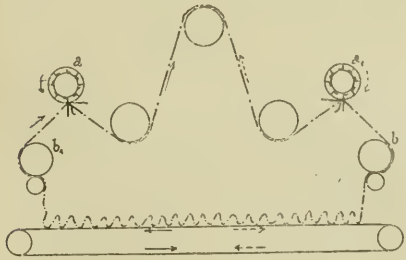


Fig. 229.

deur (a_1) ; elle passe ensuite sur les rouleaux (b_1) qui se meuvent en sens opposé (*b*) ; on éloigne le rouleau tondeur (a_1), et la pièce qui se meut à rebours maintenant est tondue par le rouleau tondeur (*a*) dans une direction opposée à la première (fig. 229).

Procédé de dorure et de peinture du velours et autres tissus semblables [*A. Bretschneider*] (D. P. 97687, 8 juin 97-28 mai 98).

Le procédé consiste à enlever le duvet du velours aux endroits que l'on veut dorer ou peindre, puis à imprégner ces dessins d'un mélange de colle, de borax et d'alun qui forme un fond convenable pour l'application de l'or ou des couleurs.

Perfectionnement dans la production d'un lustre soyeux sur fibres végétales à l'aide d'une solution de soie dans un alcali caustique [*E. Ungnad*] (D. P. 98968, 20 janv. 98-2 août 98).

Après avoir imprégné les fibres végétales avec une solution de soie dans un alcali caustique, on enlève d'une manière quelconque l'excès de dissolvant, puis on passe dans un bain renfermant un bicarbonate alcalin en excès, ou bien on étend la marchandise dans des chambres qui sont traversées par un courant de gaz riche en acide carbonique. Dans les deux cas, l'acide carbonique neutralise l'alcali caustique et la soie est précipitée sur la fibre ; on lave ensuite pour enlever le carbonate formé.

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — MATIÈRES PREMIÈRES

ORGANIQUES. — **Prépar. de dérivés aminés des purines** [*Boehringer Söhne*] (E. P. 18494, 9 août 97-9 juillet 98).

Prépar. d'ac. sulfiniques aromatiques [*Bayer*] (E. P. 23047, 7 oct. 97-13 août 98). Voy. add. 29 oct. 97 à B. F. 262787, *R. G. M. C.*, **2**, p. 198.

Prépar. de produits de condensation de la *p.*-phénétidine avec le glucose et le galactose [*Claus, Rée et Marchlewski*] (E. P. 20333, 4 sept. 97-6 août 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 317, D. P. 97736.

Perfectionn. à la prépar. d'adénine [*Boehringer Söhne*] (E. P. 23004, 7 oct. 97-13 août 98).

Manufacture d'hétéroxanthine, de paraxanthine et de méthylhypoxanthines [*Boehringer Söhne*] (E. P. 23005, 7 oct. 97-13 août 98).

Perfectionn. à la production du carbonate de guaïacol [*Chemische Fabrik von Heyden*] (E. P. 24793, 26 oct. 97-13 août 98).

Au lieu de traiter le guaïacol par le gaz phosgène (E. P. 19074[96], on fait usage d'éthers chlorocarboniques [$Cl.CO.OC^2H^5$; $Cl.CO.OC^6H^5$] ou d'éthers carboniques ($CO.(OC^2H^5)^2$; $CO.(OC^6H^5)^2$).

Ex. : On ajoute un atome de sodium métallique à

$$CO\left\langle\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + NaO.C^6H^4.OCH^3 = CO\left\langle\begin{matrix}O.C^6H^4.OCH^3\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + NaCl$$

$$2CO\left\langle\begin{matrix}OC^6H^4.OCH^3\\OC^2H^5\end{matrix}\right. = CO(OC^2H^5)^2 + CO(O.C^6H^4.OCH^3)^2$$

deux mol. de guaïacol chauffé à 100°, puis on introduit 1 mol. d'éther éthylchlorocarbonique :

La réaction se passe en vase ouvert et l'on chauffe tant que le produit présente une réaction alcaline.

Nouveau procédé pour la préparation d'aldéhydes aromatiques [*Bayer*] (E. P. 19204, 19 août 97-23 juill. 98) (Voy. B. F. 270334, *R. G. M. C.*, **2**, 188).

Prépar. d'un composé antiseptique presque inodore d'iodoforme et d'albumine [*Knoll et C°*] (E. P. 18178, 4 août 97-23 juill. 98).

Produit pharmaceutique renfermant de l'argent [*By*] (E. P. 18478, 9 août 97-6 août 98).

Prépar. alimentaires contenant de la caséine [*Schering*] (E. P. 17915, 30 juillet 97-2 juin 98).

Transformation des dérivés de la β-naphtoquinone en dérivés de l'α-naphtoquinone [*Actien. Gesell.*] (E. P. 26675, 15 nov. 97-27 août 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 332, B. F. 272241.

Prépar. de composés solubles de caséine et de métaux alcalins en l'absence d'eau [*Riegel, Rose*] (E. P. 2287, 28 janv. 98-3 sept. 98).

On traite la caséine (et analogues) ou son mélange avec $CaCl^2$ par un alcoolate alcalin anhydre.

Procédé pour la production d'albumines et de peptones iodées [*Bromhead*] (E. P. 7740, 31 mars 98-23 juill. 98).

On mélange albumine et iode en poudre fine en présence d'alcool à 90 % et sèche après lavage avec alcali, Na^2CO^3, hyposulfite à 35° C.

Perfectionn. à la prépar. de produits organiques retirés des varechs [*Krefting*] (E. P. 12275, 12277, 31 mai 98-2 et 9 juill. 98).

PARFUMS. — **Production de santalol pur** [*C. A. S.* et *H. Stetche, Hubenicht*] (E. P. 13965, 23 juin 98-20 août 98).

On saponifie l'essence de bois de santal de l'Inde avec une sol. alcoolique d'alcali caustique; après séparation de l'alcool et de l'alcali, on fractionne le résidu dans le vide avec de la vapeur d'eau surchauffée. Le santalol pur, que les auteurs préfèrent appeler *ganorol*, bout à 303-306°; il se dissout dans 3 parties d'alcool à 70 % à 20° ($d = 0,970$ à $0,980$ à 15°).

Prépar. de nouveaux parfums à odeur de violette [*Durand et Huguenin*] (E. P. 15210, 11 juill. 98-20 août 98).

Production d'un parfum à odeur de musc [*C. Schmid*] (E. P. 10535, 27 avril 97-28 juin 98). Voy. B. F. 265944, *R. G. M. C.* **1**, 296.

Production de parfums à odeur de violette [*Verley*] (E. P. 14613, 16 juin 97-16 juill. 98).

Procédé économique de prépar. de cyanures et dérivés [*Lance et Bourgade*] (E. P. 26326, 12 avril 97-2 juillet 98).

On passe sur du charbon chauffé à 1000-1100° C. un mélange gazeux de 80 l. NH^3 gaz, 2000 l. hydrocarbures qui fournissent H et 200 l. N (air).

$$2NH^3 + 2H + 2C = \underset{\text{Acétylure.}}{C^2(NH^4)^2} + 2N = \underset{\text{Cyanure d'ammonium.}}{2\,CN.NH^4}$$

MINÉRAUX. — **Prépar. d'anhydride sulfurique** [*Meister*] (E. P. 6057, 11 mars 98-27 août 98).

MATIÈRES COLORANTES

AZOÏQUES. — **Prépar. de nouvelles mat. col. trisazoïques teignant le coton non mordancé et fournissant des nuances bleues par développement sur la fibre** [*Soc. Ind. Chim., Bâle*] (E. P. 7659, 30 mars-25 juin 98).

Ces colorants n'ayant par eux-mêmes pas d'intérêt technique, diazotés sur la fibre et développés au β-naphtol, donnent des bleus purs; ils possèdent la constitution suivante :

$$P\left\langle\begin{matrix}N^2 - A - N^2 \text{ – amine aromatique du type de la paracrésidine.}\\N^2 - X.\end{matrix}\right.$$

où X = un naphtol ou dérivé ne contenant pas de groupe aminé diazotable (α et β-naphtol, ac. naphtolmonososulfonique **1 : 4**, **1 : 5**, **2 : 6**, **2 : 7**; ac. chlor., alcoyloxy, oxy, amido, naphtosulfoniques).

A représente le résidu de l'ac. aminonaphtolmonosulfonique **2 : 8 : 6** ou disulfonique **2 : 8 : 3 : 6**, ac. naphtoïques, etc.

P est le résidu d'une paradiamine (benzidine, tolidine, éthoxybenzidine, diaminodiphénylamine; ou d'une *p.*-aminoacétaniline, toluidine, crésidinenaphtylamine, ou bien un ac. aminoacétynaphtylaminesulfonique **1 : 4 : 2**, et **1 : 4 : 7**).

Par amines aromatiques du type de la *p.*-crésidine l'on désigne les amines aromatiques primaires dont la position para est libre comme : *p.*-crésidine, *p.*-xylidine, l'amino *p.*-chlortoluène-*o.*-toluidine, l'α-naphtylamine sulfo **1 : 2**, l'α-naphtylamine β-sulfonique et l'éther de l'aminonaphtol **1 : 2**.

Pour obtenir des bleus purs, il faut que X ne renferme pas de groupes aminés diazotables, autrement on obtient des noirs.

Le tableau suivant donne les nuances de quelques couleurs obtenues avec les *p.*-diamines dérivées du diphényle :

COLORANT MONOAZOÏQUE (— A — N2 — Amine du type de la *p.*-crésidine.	PARA-DIAMINE (P)	NUANCES OBTENUES QUAND ON COMBINE FINALEMENT LE PRODUIT INTERMÉDIAIRE AVEC : (X) (1) Nuance de la couleur sur coton. — (2) Nuance après développement au β-naphtol.									
		le β-naphtol.		l'ac. Neville Winther.		l'ac. de Schaeffer.		l'ac. R.		l'ac.β-naphtoïque(p.L216°)	
		(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Acide diazonaphtoldisulfonique 2 : 8 : 3 : 6 ct paracrésidine...	Benzidine.	Violet noir.	Violet.	Violet noir.	Violet.	Violet noir.	Violet.	Bleu noir.	Bleu marin.	Violet noir.	Violet.
	Tolidine.	Gris.	Bleu marin	Gris.	Bleu marin.	Gris	Bleu marin	Gris verdâtre.	Bleu.	Gris.	Bleu marin.
	Dianisidine.	Bleu noir.	Bleu.	Bleu noir.	Bleu.	Bleu noir.	Bleu.	Bleu noir.	Bleu.	Bleu noir.	Bleu.
Acide diazonaphtoldisulfonique 2:8:3:6 et ac. α-naphtylamine-sulfonique de Clève (1.6).....	Benzidine.	Violet noir.	Bleu noir.	Violet noir.	Bleu noir.	Violet noir.	Bleu noir.	Violet noir.	Bleu.	Violet noir.	Bleu noir.
	Tolidine.	Bleu marin	Bleu.	Bleu marin.	Bleu.	Bleu marin.	Bleu.	Bleu marin.	Bleu.	Bleu marin.	Bleu noir.
	Dianisidine.	Bleu rouge.	Bleu indigo.	Bleu rouge.	Bleu indigo.	Bleu rouge.	Bleu indigo.	Bleu rouge.	Bleu indigo.	Bleu rouge.	Bleu indigo.
Ac. diazonaphtolsulfonique G et ac. naphtylaminesulfo de Clève (1.6)....	Benzidine.	Violet noir.	Bleu noir.	Violet noir.	Bleu noir.	Violet noir.	Bleu noir.	Violet noir.	Bleu noir.	Violet noir.	Bleu noir.
	Tolidine.	Bleu noir.	Bleu marin.	Bleu noir.	Bleu marin.	Bleu noir.	Bleu marin.	Bleu noir.	Bleu.	Bleu noir.	Bleu marin.
	Dianisidine.	Noir verdâtre.	Bleu indigo.	Bleu verdâtre.	Bleu indigo.	Bleu verdâtre.	Bleu indigo.	Bleu verdâtre.	Bleu indigo.	Bleu verdâtre.	Bleu indigo.

Prépar. d'une nouvelle base aminée et mat. color. polyazoïques dérivées [*Hans Schneider*] (E. P. 19634, 25 août 97-2 juill. 98), voy. o. p. 98438, p. 472.

Prépar. de nouveaux colorants polyazoïques [*Geigy*] (E. P. 20278, 3 sept. 97-13 août 98). On obtient de nouveaux diazodisazoïques en combinant une molécule de tétrazoïque de la forme

$$\leftarrow N = N - P - N = N - R - N = N \rightarrow$$

avec une mol. de : métadiamine, *m.*-aminophénol, résorcine, ac. métadiaminesulfo ou chrysoïdine.

Dans cette formule P = reste d'une *p.*-diamine (benzidine, méthyl et étoxybenzidine, tolidine ; diaminodiphénoléther, diaminostilbène ; *p.*-phénylène et toluylènediamines ; *p.*-diaminodiphényl, phényltolyl et ditolylamines ; **1.4** et **1.5** naphtylènediamine et sulfo). R représente le reste d'un des composés suivants : α-naphtylamine et acides β_3 et β_4 sulfoniques ; α_1 amino β_1 naphtoléther et ac. β_3 et β_4 sulfoniques ; ac. β_1 amino α_1 naphtol β_3 et β_2 β_3 sulfoniques ; α_1 α_4 aminonaphtol β_2 β_3 disulfo ; β_1 amino α_3 naphtol α_4 sulfo ; *p.*-xylidine ; éthers de l'aminocrésol.

Ex. II. : On diazote 18 k. 5 benzidine, rend alcalin avec Na^2CO^3 et copule avec 32 k. β_1 amino α_2 naphtol β_2 β_3 disulfo. Ensuite on acidule avec excès HCl et rediazote avec 7 k. $NaNO^2$, puis on ajoute une sol. de 12 k. de *m.*-toluylènediamine. Après qq. h., le diazodisazoïque se sépare sous la forme d'un précipité noir.

Pour obtenir les nouv. colorants, on combine ces produits intermédiaires avec une des amines ou phénols suivants :

1° β_1 amino α_1 naphtol β_3 sulfo et dérivés alcoylés, phényles, méthyléniques ; β_1 amino α_2 naphtol β_4 sulfonique ; β_1 amino α_4 naphtol β_2 β_3 disulfo ; β_1 α_4 dioxynaphtalène β_2 carboxy β_3 sulfo ; α_1 β_4, α_1 α_4, α_1 α_3 aminonaphtols ; α_1 α_4, β_1 α_4, β_1 β_2, β_1 β_3, α_1 α_3 dioxynaphtalènes ; α et β-naphtols ; α et β-naphtylamines ; *m.*-aminophénol, *m.*-phénylène, toluylène et xylylènediamines ; et les dérivés sulfoniques connus de tous ces composés.

2° Diéthyl et diméthylaniline, phénol, crésol, résorcine et leurs dérivés carboxylés.

3° Les couleurs monoazoïques formées par l'action de diazoïques sur les *m.*-diamines, *m.*-aminophénols, résorcine, α_1 α_4 aminonaphtol ou leurs dérivés sulfo.

Ex. IV : Le diazodisazo de l'ex. II est introduit dans la sol. alcaline du colorant azoïque formé par l'action de 15 k. 5 d'ac. aminosalicylique diazoté sur 11 k. de *m.*-phénylènediamine. Après qq. h., on chauffe à 80°, filtre la mat. col. et sèche. Elle teint le coton non mordancé en noir rougeâtre.

En combinant le diazodisazo :

$$\leftarrow N{=}N - C^6H^3 - N{=}N - C^{10}H^5 \begin{cases} OH(\alpha_4) \\ (\beta_1)N{=}N - m.\text{-diamine.} \\ SO^3H(\beta_3) \end{cases}$$

avec le β_1 α_4 aminonaphtol β_3 sulfonique en solution alcaline, on obtient une couleur teignant directement le coton en nuances noir bleuâtre.

Fabrication de mat. col. allant du bleu au vert, solubles dans l'eau [*Meister*] (E. P. 21451, 18 sept. 97-13 août 98, E. P. 22242, 28 sept. 97-13 août 98) (Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 199 ; B. F. 270584 et addition).

Prépar. de mat. col. disazoïques noires pour laine [*Actien Gesellschaft*] (E. P. 24527, 22 oct. 97-13 août 98).

On obtient des colorants teignant la laine sur b. ac. en noir bleuâtre au moyen de l'ac. *p.*-aminodiphénylamine sulfo, que l'on diazote, combine à l'α-naphtylamine pour former un produit intermédiaire que l'on diazote de nouveau et finalement copule avec une amine ou un phénol.

Ex. I : On diazote 26 k. 4 de sulfo-*p.*-aminodiphénylamine (*Ber.*, **24**, 3798) au moyen de 6 k. 9 de NO^2Na et HCl. Le diazo est versé dans la solution de 14 k. 3 d'α-naphtylamine dans la quantité équivalente HCl, puis on ajoute assez d'acétate de sodium pour neutraliser tout l'ac. minéral libre et on remue

pendant 24 h. Le composé azoïque forme un précipité floconneux bleu que l'on isole et purifie par son sel de Na, soluble dans l'eau en orange. On ajoute à la solution aqueuse de 41 k. 8 de sel de sodium purifié, 6 k. 9 de nitrite et l'on verse dans une sol. refroidie de HCl dilué. Le diazoïque forme aussitôt, on l'ajoute à une sol. de 22 k. naphtolsulfo alcalinisée avec Na^2CO^3. On sépare la couleur après 36 h. C'est une poudre à reflet cuivré, assez facilement sol. dans l'eau en bleu, l'ac. sulfurique la dissout en vert.

On peut remplacer l'ac. *p*.-aminodiphénylamine sulfonique par ses homologues : *p*.-aminophényl-*p*.- ou *o*.-tolylaminesulfo formés par l'action du *p*.-nitrochlorobenzène-*o*.-sulfo sur la *p*.- ou l'*o*.-toluidine et réduction du groupe nitré, et l'ac. *p*.-aminophényl-*m*.-xylylaminesulfo préparé d'une manière analogue. On peut aussi substituer à ces ac. monosulfonés les dérivés disulfo comme celui obtenu par réduction du produit de condensation du nitrochlorosulfobenzène et de l'ac. métanilique ; et l'on peut employer, comme composant final, un quelconque des dérivés mono et disulfonés des α et β-naphtols. Quand on part d'un ac. disulfo, on peut même faire usage de β-naphtol comme troisième composant.

Colorants se fixant sur mordants métalliques (*Gessner*). E. P. 24644, 25 oct. 97-27 août 98. Voy. B. F. 271157, *R. G. M. C.*, 2, 126.

Prépar. d'acétylaminonaphtol (naphacétol) disulfonique et mat. col. dérivées (*Indust. Chim.*). E. P. 12679, 6 juin 98-20 août 98.

Les acetylaminonaphtoldisulfos se préparent par l'action d'un mélange d'anhydride acétique et d'ac. acétique glacial sur les sels sodiques des aminonaphtoldisulfo, en présence d'acétate de sodium anhydre. Les composés les plus intéressants sont les naphtacétoldisulfonés suivants **1 : 8 : 3 : 6**, **1 : 8 : 2 : 4**, **1 : 8 : 4 : 6**, **1 : 5 : 3 : 7** ; tandis que les composés **2 : 8 : 6**, **2 : 8 : 3 : 6**, qui possèdent le groupe acétamino en position β n'ont qu'un intérêt secondaire.

Il se forme toujours un peu de dérivé diacétylé, sans valeur, et que l'on peut décomposer en dérivé acétanilé par ébullition prolongée ou au moyen d'acides ou d'alcalis. Le procédé le plus simple consiste, après avoir chassé l'ac. acétique, à chauffer quelque temps avec une sol. de 5 % Na^2CO^3 à 80-90° C.

Les naphtacétoldisulfonés, contrairement aux ac. aminés, sont très facilement solubles dans l'eau et ne sont pas attaqués par l'ac. nitreux, ils ne peuvent se combiner qu'avec une mol. d'un diazoïque.

Ils donnent naissance à des mat. col. monoazoïques teignant la laine sur b. ac. du rouge bleu au violet, et ils fournissent des colorants disazoïques donnant, sur coton non mordancé, des nuances violettes plus pures que les couleurs dérivées des acides aminés correspondants. Ces mat. col. résistent aux acides et ne sont pas attaquées par les solutions diluées d'acide nitreux.

Ces colorants sont plus bleus et plus beaux que ceux formés par les naphtolsulfonés qui ne contiennent pas le groupe $NH.CO.CH^3$.

Ex. I : Le naphtacétoldisulfo (lequel ?) donne :

Avec les azoïques de	*des mat. azoïques.*
Aniline.....	Rouge bleuâtre pur.
Acide sulfanilique (?)..	Rouge un peu jaunâtre.
Toluidine (?).....	Rouges plus bleus.
Xylidine (?).....	
Acétyl-p.-phénylènediamine.....	Rouge violet brillant.
Ac. naphtylamine sulfurique (?).....	Rouge violet.
1 : 4 aminonaphtaline.....	Bleu violet.

Ex. II : On tétrazote une *p*.-diamine (benzidine, tolidine, dianisidine, diaminostilbène disulfo ?) et combine en présence Na^2CO^3 ou $C^2H^3NaO^2$ avec 1 mol. naphtacétoldisulfo ; les produits intermédiaires se précipitent excepté ceux de dianisidine ; on ajoute alors 1 mol. *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, et au bout de quelques heures porte à l'ébullition et sale.

a α₁-β₁-naphtols, dioxynaphtalènes **2 : 6** et **2 : 7**. Les colorants formés teignent le coton en nuances pures de bleu vert à violet. La benzidine donne les teintes les plus rouges, la dianisidine les plus violettes.

b Ac. naphtolsulfo **1 : 4**, **1 : 5**, **2 : 6** et naphtalicarboxylique donnent des bleus rougeâtres à bleus verdâtres.

Les colorants formés sous *a* et *b* ne sont pas altérés par l'acide nitreux.

c Les ac. aminonaphtoldisulfoniques **1 : 8 : 3 : 6**, **1 : 8 : 4 : 6**, **1 : 8 : 2 : 4**, **1 : 5 : 3 : 7**, fournissent des mat. col. bleues à bleu vert très purs. Les produits contenant un groupe NH^2 peuvent se diazoter sur la fibre, développés avec β-naphtol et *m*.-diamines ; les nuances vont vers le bleu les composés non acétylés se rapprochent des noirs.

d α-naphtylamine, *p*-xylidine, crésidine, aminonaphtols, en sol. acétique, donnent des mauves violets qui, diazotés sur la fibre et combinés au β-naphtol, vont du violet au bleu.

e L'ac. aminonaphtolsulfo **2 : 8 : 6** donne des violets en solution acétique et des bleus en sol. alcaline. Ces bleus diazotés et copulés sur la fibre avec le β-naphtol ou une métadiamine virent au bleu foncé ; les couleurs diamine correspondantes (noir diamine BH) donnent, dans les mêmes conditions, des verts.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Prépar. d'ac. oxynaphtaldéhyde-sulfoniques et carboxyliques et mat. col. dérivées** (*Geigy*). E. P. 19498, 24 août 1897-30 juill. 1898. Pour la préparation des aldéhydes, voy. D. P. 97934, *R. G. M. C.*, 2, 318.

Les ac. oxynaphtaldéhyde sulfoniques ou carboxyliques ou mixtes se condensent avec les dialcoylamines aromatiques en leucos correspondants à des colorants bleus et verts solides aux alcalis.

Ex. VII. On chauffe 30 h. au réfrigérant ascendant : 47 k. de β₁-oxy-α₁ naphtaldéhyde β₂ β₃ disulfonate de baryum formé par l'action du chloroforme sur le sel finement pulvérisé, dans un récipient muni d'un agitateur, avec 40 k. de diéthylaniline, 40 k. d'alcool et 15 k. d'ac. sulfurique concentré. La masse est ensuite versée dans HCl dilué qui dissout l'excès de diéthylaniline ; on filtre pour séparer la solution du mélange $BaSO^4$ et d'ac. leucodisulfo, lave avec HCl dilué et transforme le leuco en sel de Na facilement soluble par ébullition avec une sol. de Na^2CO^3. On filtre la solution pour séparer $BaCO^3$, dilue à 1000 lit. et ajoute à 10° C. une solution de 1 % de permanganate de potasse jusqu'à ce que la formation de mat. col. n'augmente plus. On filtre MnO^2 et sale la couleur. C'est une poudre cristalline à reflet cuivré facilement sol. dans l'eau en bleu qui

ne change pas par la soude ou l'ammoniaque, mais verdit par les acides; la laine se teint sur b. ac. en vert.

On peut remplacer l'oxynaphtaldéhydedisulfonique de l'ex. précédent par l'ac. β_1-oxy-α_1 naphtaldéhyde β_2 monosulfonique, ce qui donne un colorant dont l'ac. libre est moins soluble; il se précipite en flocons bleus quand on acidule la sol. alcaline du colorant.

Prépar. de colorants rouges dits « saccharéines » (*Monnet*) (E. P. 18017, 31 juillet 97-2 juillet 98). Voy. *R. G. M. C.*, **1**, 1897, p. 349.

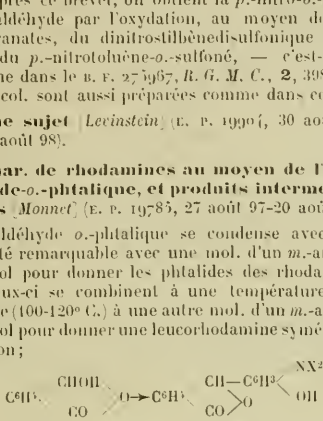
Prépar. de *p.*-nitro-*o.*-sulfobenzaldéhyde et de mat. col. dérivées (*Green, Wahl et Clayton C°*] (E. P. 21825, 23 sept. 97-20 août 98).

D'après ce brevet, on obtient la *p.*-nitro-*o.*-sulfobenzaldéhyde par l'oxydation, au moyen de permanganates, du dinitrostilbènedisulfonique — et non du *p.*-nitrotoluène-*o.*-sulfoné, — c'est-à-dire comme dans le B. F. 275967, *R. G. M. C.*, **2**, 398. Les mat. col. sont aussi préparées comme dans ce B. F.

Même sujet (*Levinstein*) (E. P. 19907, 30 août 97-27 août 98).

Prépar. de rhodamines au moyen de l'aldéhyde-*o.*-phtalique, et produits intermédiaires (*Monnet*) (E. P. 19785, 27 août 97-20 août 98).

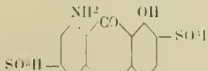
L'aldéhyde *o.*-phtalique se condense avec une facilité remarquable avec une mol. d'un *m.*-aminophénol pour donner les phtalides des rhodamines et ceux-ci se combinent à une température plus élevée (100-120° C.) à une autre mol. d'un *m.*-aminophénol pour donner une leucorhodamine symétrique ou non;



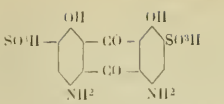
Ex. 1 : On chauffe pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant, dans un dissolvant à point d'éb. peu élevé, comme l'éther, 15 k. aldéhyde phtalique et 16 k. 5 de diéthyl-*m.*-aminophénol. On chasse le dissolvant et fait cristalliser le résidu dans l'alcool; le phtalide (p. f. 152°) est soluble dans les acides et les alcalis, il ne se dissout pas à froid dans une sol. de carbonate de soude. Pour transformer en leucorhodamine, on introduit le phtalide dans 20 k. de diéthyl-*m.*-aminophénol fondu; on enlève l'excès de ce dernier par lavage à l'alcool bouillant. Le leuco (p. f. 190°) se transforme en rhodamine par oxydation de sa sol. acétique par l'oxygène de l'air ou par des agents oxydants ($FeCl^3$,H^2O^2).

OXYQUINONES-ANTHRACÈNE. — **Production de colorants de la série de l'anthracène** (*Bayer*) (E. P. 19622, 25 août 97-2 juillet 98).

Les acides diaminoanthrarufine et diaminochrysazine disulfoniques



et



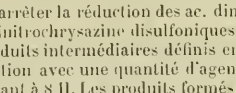
obtenus par sulfonation, nitration puis réduction de l'anthrarufine et de la chrysazine peuvent encore s'obtenir par l'action des sulfites ou bisulfites alcalins sur la paradinitroanthrarufine et la paradinitrochrysazine.

Ex. On chauffe au b.-m. 10 k. d'une pâte à 20 % de *p.*-dinitroanthrarufine avec 100 k. d'une sol. de bisulfite de Na à 40° B. La dinitroanthrarufine se dissout graduellement en donnant un produit intermédiaire brun. Quand presque tout est en solution, on dilue avec de l'eau chaude la solution qui est devenue violette et filtre pour séparer la dinitroanthrarufine qui n'a pas réagi. On ajoute, à la liqueur filtrée, une lessive de soude jusqu'à nuance bleu verdâtre. On accélère ainsi la transformation du produit intermédiaire en ac. diaminoanthrarufine disulfonique, que l'on précipite finalement par addition de sel.

Prépar. de nouvelles mat. col. noires pour laine chromée dérivées de la naphtazarine (*Badische*) (E. P. 21297, 16 sept. 97-9 juillet 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 280, B. F. 270373.

Prépar. de mat. col. dérivées de l'anthraquinone (*Bayer*) (E. P. 20649, 8 sept. 97-30 juill. 98).

On peut arrêter la réduction des ac. dinitroanthrarufine et dinitrochrysazine disulfoniques à la formation de produits intermédiaires définis en effectuant cette réduction avec une quantité d'agent réducteur correspondant à 8 H. Les produits formés renferment deux groupes hydroxylamines :



réduits, ils donnent les composés diaminés; par oxydation, on retombe sur les dérivés dinitrés d'où on était parti.

Ex. : A la solution de 5 p. de sel de Na de *p.*-dinitroanthrarufinedisulfo dans 250 p. d'eau, on ajoute le mélange de 8 p. chlorure stanneux, 30 p. d'eau et 30 lit. HCl concentré; puis on chauffe à 50-60° et additionne d'un excès de sel ammoniac (ou un autre chlorure alcalin).

Par refroidissement, le *p.*-dihydroxylamineanthrarufinedisulfonate d'ammoniaque se sépare en fines aiguilles. On filtre et sèche. Le colorant se dissout dans l'eau en bleu qui vire au vert bleuâtre par l'ammoniaque. La solution sulfurique est jaune. La laine non mordancée se teint, sur b. ac., en bleu rougeâtre; sur mordants de chrome, on obtient des nuances vert bleuâtre.

STILBÈNE. — **Prépar. de mat. col. au moyen du *p.*-dinitrodibenzyldisulfoné** (*Geigy*) (E. P. 18990, 17 août 97-17 août 98). Voy. B. F. 269466 et addit., 14 déc., *R. G. M. C.*, **2**, p. 127 et 334.

Prépar. de colorants directs au moyen du *p.*-dinitrostilbène orthodisulfo (*Green, Walh et Clayton C°*] (E. P. 21399, 17 sept. 97-20 août 98) **et au moyen du *p.*-dinitrodibenzyldisulfo** (E. P. 21553, 20 sept. 97-2 août 98). Voy. B. F. 273018, *R. G. M. C.*, **2**, 334, et B. F. 269466 *R. G. M. C.*, **2**, 127234.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Fabrication de mat. col. directes pour coton par fusion des dinitranilines 1. 2. 4 et 1. 2. 8 avec du soufre et des sulfures alcalins** [*Meister*] (E. P. 20126, 1er sept. 1897-30 juill. 1898). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 200, B. F. 270135.

Préparat. d'un colorant jaune au moyen des sulfocyanures [*Goldberg, Stepermann, Flemming*] (E. P., 16199, 25 juill.-27 août 98).

Ex. I. : On fait passer 3 k. 5 de Cl gaz sur 8 k. de sulfocyanure de sodium à 160-180° C. On lave ensuite à l'eau pour enlever NaCl, puis traite à 60° par 50-100 l. d'eau renfermant 5 k. NaOH ; on filtre après refroidissement et lave avec solution faible de soude. On dissout ainsi une substance jaune pâle et le résidu est le sel de sodium de la matière colorante qui, décomposé par un acide, donne un précipité jaune brun qui devient plus foncé en séchant.

Ex. II : On fait passer 8 k. SO^2 dans 9 k. 7 de sulfocyanure de potassium. Il y a dégagement de SO^2 et formation du même colorant que par l'action du Cl ou du Br. Celui-ci teint directement le coton, le lin, etc., en jaune intense, solide au savon et à la lumière.

Les auteurs mentionnent bien les expériences de Liebig sur l'action du Cl sec sur les sulfocyanures ; mais ils passent sous silence d'autres recherches comme celles de Prochoroff et Müller [$KClO^3 + HCl + KCNS$] qui ont obtenu un colorant jaune appelé « canarine » qui semble identique à celui du présent brevet. R. L.

Préparat. de mat. col. par l'action du chlorure de soufre sur les aminophénols [*Cassella*] (E. P., 24938, 27 oct. 97-27 août 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 200, B. F. 271388.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT ET PRÉPARATION DES FIBRES. — **Procédé perfectionné pour blanchir les tissus** [*Cabiati*] (E. P., 22450, 30 sept. 97-23 juill. 98).

Les tissus à blanchir sont humectés ou aspergés de solutions alcalines convenables qui varient avec la nature de ces tissus. On fait ensuite passer sur des surfaces métalliques chauffées à certaines températures ; par cette opération, on concentre la lessive sur le tissu et effectue le blanchiment. On répète ce traitement autant de fois qu'il est nécessaire pour produire la saponification complète des constituants non cellulosiques.

Emploi de phénolates alcalins pour blanchir, dégraisser, etc. [*E. M. Taylor*] (E. P. 25042, 29 oct. 97-6 août 98).

L'auteur prépare du phénolate (et crésolate) de sodium par l'action de carbonate de sodium avec ou *sans* (?) soude caustique. Ce phénolate alcalin servirait à blanchir, dégraisser et dégommer les matières textiles animales et végétales. On peut aussi ajouter de la résine. A l'usage, 4 k. de phénate de sodium pourraient remplacer 10 k. de carbonate de sodium ou de soude caustique.

L'emploi de ce phénate dans le blanchiment à la chaux dispenserait aussi de faire subir un acidage ; il suffirait d'ajouter une faible proportion de phénate dans le kier après l'action de la lessive de chaux (Voy. aussi B. F. 263814, *R. G. M. C.*, **1**, p. 200).

Prépar. de solides renfermant des corps oxydants alcalins destinés au blanchiment du lin, etc. [*L. H. Frentz*] (E. P. 27049, 18 nov. 97-13 août 98).

On obtient les bioxydes de Na, K, Mg, sous une forme non hygroscopique, en les additionnant d'autres produits alcalins qui sont eux-mêmes employés dans le blanchiment ; tels sont le carbonate de sodium, le silicate de Na et K, et le borax.

On introduit par ex. 2 k. Na^2O^2 dans 53 k. de silicate de soude liquide du commerce ($d = 1,65$) au-dessous de 40° C., puis ajoute en remuant 42 k. Na^2CO^3. On envoie dans des moules où le produit se solidifie. Le silicate formerait à l'air une couche protectrice de silice :

$$5\,Na^2SiO^3 6H^2O + 5CO^2 = 2Na^2CO^3 + 3Na^2CO^3, 10H^2O + 5SiO^2$$

Perfectionn. aux machines pour laver et dégraisser la laine [*Smith*] (E. P. 19247, 20 août 97-18 juin 98).

Les perfectionn. se rapportent à un mécanisme pour déplacer automatiquement la fibre après son traitement dans la machine.

TEINTURE. — **Machine perfectionnée pour teindre les tissus** [*Slater*] (E. P. 19078, 18 août 97-4 juin 98).

Procédé de teinture en bleu par l'alizarine et les bleus diaminogènes [*Gevaërt*] (E. P. 18180, 4 août 97-30 juill. 98). (Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 87 ; B. F. 269304 et *R. G. M. C.*, **2**, 301. Bleu diaminogène RA et 2RA).

Perfectionn. à la production de dessins colorés sur tissus [*Heilmann et Cie, Mulhouse*] (E. P. 18487, 9 août 97-6 août 98).

Ce brevet a pour objet la teinture ou plutôt l'impression de portions de tissus en relief pour imiter la broderie. On y arrive en déposant une réserve sur l'envers du tissu, et après séchage on imprime une couleur sur l'endroit du tissu et l'on fixe comme d'habitude, par exemple par vaporisage. La couleur ne se produit ou ne se fixe que sur les parties en relief, et l'on déplace ensuite l'excès de couleur et la réserve par lavage.

On peut également procéder par enlevage : le tissu est alors teint uniformément avec la couleur que l'on désire communiquer aux portions en relief, et l'on plaque l'envers du tissu avec un rongeant, puis passe ensuite comme d'ordinaire dans un bain où la couleur du fond se détruit.

Voici quelques exemples :

Ex.	*Envers plaqué avec réserve pour :*	*Après séchage, l'endroit est plaqué ou imprimé avec :*
1.	Noir d'aniline (acétate de chaux).	Couleur pour noir d'aniline.
2.	Couleur au tannin épaissie avec sol. de Sb.	Couleurs au tannin.
3.	Couleur au Cr ou à l'alun (avec ac. citrique, tartrique).	Couleurs d'alizarine.
4.	Réserve à $SnCl^2$.	Cout. azoïques substantives.

IMPRESSION. — **Fixation de mat. col. insolubles sur les tissus textiles au moyen de l'aldéhyde formique** [*Wallach et Cie et Schœn*] (E. P. 13916, 5 juin 97-14 mai 98). Voy. E. P. 6112, *R. G. M. C.*, **2**, 251.

On imprime la couleur mélangée à de la colle ou de la caséine et fixe en soumettant à l'action de

vapeurs ou de solutions de formaldéhyde. On peut se servir de composés d'aldéhyde formique et de bisulfite ou d'ammoniaque que l'on ajoute au mélange pour impression; on termine en séchant à 80°. Une addition de 4 % de la solution de méthanal du commerce (à 10 %) est suffisante.

Procédé pour imiter les tissus tissés en couleurs [*P. Dosne*] (E. P. 9804, 17 avril 97-26 mars 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 248, D. P. 96107.

SOIE ARTIFICIELLE. — **Perfectionn. à la fabrication de soie artificielle au moyen de coton** [*William Porter Dreaper Harry et Knobone Tompkins*] (E. P. 17901, 30 juill. 97-30 juill. 98).

On produit des fils soyeux en réunissant un certain nombre de filaments ténus obtenus au moyen de cellulose dissoute dans $ZnCl^2$ (ou d'autres sels de zinc ayant une réaction hydrolysante). La sol. de coton dans $ZnCl^2$, chauffée à la vapeur d'eau et additionnée de 5 % de $CaCl^2$ est pressée à travers un orifice étroit dans un liquide tel que l'alcool ou l'acétone. La présence de sel alcalino-terreux a pour effet de faciliter la dissolution et de fortifier la fibre. Les réactifs employés pour la dissolution doivent être complètement déplacés par lavage subséquent à l'eau. Les meilleurs résultats ne s'obtiennent que si les fibres sont *séchées à l'état tendu*. Aussi l'on tend les écheveaux à l'aide de poids pour les amener à une fois et demie leur longueur et l'on sèche.

Le produit fini peut se teindre, mais il est préférable d'ajouter le colorant ou une laque à la solution de cellulose.

On a soin de récupérer l'alcool ou le dissolvant par distillation, puis le chlorure de zinc. Pour ce dernier, on amène la solution résiduelle à l'ébullition (140°) et y introduit une sol. de chlorate de Zn ou de Ba pour détruire les mat. organiques. On peut aussi opérer cette destruction en faisant passer un courant de chlore.

ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE PARIS

Inauguration des cours. — Banquet au nouveau directeur, M. Lauth.

Nous avons annoncé au mois de septembre (*R. G. M. C.*, p. 368) la nomination de notre éminent collaborateur, M. Ch. Lauth, à la direction de l'École de chimie et de physique industrielles de la ville de Paris, devenue vacante par la mort de notre regretté collaborateur Schutzenberger.

A l'inauguration des cours du mois d'octobre, le nouveau directeur a prononcé une allocution dans laquelle il a indiqué les vues qu'il apporte à la direction de l'École. Le but de celle-ci est avant tout de faire des industriels, et non pas de faire concurrence à la Sorbonne, ou de créer des professeurs ou des docteurs.

« Est-ce à dire que je désirerais imprimer à votre enseignement un caractère purement empirique? Bien différente est ma pensée : l'industrie ne peut, de nos jours, prospérer qu'à la condition d'être établie sur des bases scientifiques; nos élèves doivent donc être des savants. Mais ce que nous avons à chercher plus particulièrement ici, c'est à développer chez eux la tournure d'esprit qui constitue l'industriel, à leur faire connaître les méthodes et les besoins de l'industrie, surtout à leur faire aimer les choses de l'industrie. »

M. Lauth expose ensuite le programme qui, selon lui, serait le plus favorable pour arriver au but poursuivi, et exprime l'espoir qu'avec du temps et de la patience il parviendra à l'appliquer avec le concours et la bonne volonté de tous.

L'Association des anciens élèves de l'École a voulu souhaiter la bienvenue au nouveau directeur, sur lequel tout le monde, non sans raison, fonde tant d'espoir. Elle lui a offert, le samedi 12 novembre, un banquet auquel assistaient les autorités municipales et préfectorales, les présidents des syndicats industriels touchant à la chimie, les directeurs des principales publications de technique chimique, les professeurs de l'École et un grand nombre d'anciens élèves.

J'avais été aimablement invité à ce banquet comme directeur de la *Revue générale des matières colorantes*.

M. Brochet, président de l'Association des anciens élèves, a ouvert la série des toasts. Après avoir remercié les personnes présentes de s'être rendues à son invitation, il a exprimé la joie éprouvée par lui et ses camarades de l'heureux choix du Conseil municipal : « Avec M. Lauth, de nouvelles et heureuses destinées attendent notre École; je bois à M. Lauth, à M. Gariel, je bois à nos camarades absents qui contribuent à notre industrie. »

M. Lampué, vice-président du Conseil municipal représentant le président empêché, s'est défendu de connaître quelque chose à la science. Il ne peut donc rendre justice à la valeur de M. Gariel comme de M. Lauth, mais il a pu l'apprécier comme homme public, dans les différentes étapes de sa carrière. Le Conseil municipal de Paris, en lui confiant la direction de son École de chimie et de physique, sait en quelles mains il a remis cette lourde charge. Quelle que soit la difficulté de sa tâche, M. Lauth l'accomplira avec le dévouement et le zèle qu'il a toujours apporté dans les hautes situations déjà occupées par lui.

M. Bruman, secrétaire général de la Préfecture de la Seine représentant le Préfet, a affirmé la sollicitude de l'Administration pour l'École de chimie et de physique et a déclaré que tout son concours était acquis à l'homme éminent qui n'avait pas hésité à sacrifier sa tranquillité pour remplir une besogne utile à la patrie.

M. Gras, député du Ve arrondissement, lui aussi, apporte son concours dévoué à l'œuvre du Conseil municipal. Prenant la parole, il dit qu'il fera tous ses efforts pour faire triompher au Parlement les justes revendications de l'École de chimie en ce qui concerne les obligations du service militaire. Il ne voit pas pourquoi cette école ne jouirait pas des mêmes avantages accordés aux écoles de commerce et à quelques autres. Cette différence de traitement est incompréhensible et déroute toute notion de justice et d'égalité.

Les chaleureux applaudissements de l'assemblée montrent que M. Gras a touché un point qui tient à cœur aux personnes présentes, et nous pouvons dire à tous ceux que choque cette inégalité de traitement injustifiée (Voy. l'article de M. Blondel, dans cette *Revue*, p. 456).

Enfin, le nouveau directeur, M. Lauth, se lève : « Je ne m'attendais pas, a-t-il dit, à être ainsi cou-

vert de fleurs, et ma modestie en souffre; néanmoins, je vous en remercie pour la pensée qui a dicté vos paroles. »

M. Lauth rend hommage à la mémoire du regretté Schutzenberger; il apprécie hautement le concours que veut bien lui apporter M. Gariel, qui, de directeur intérimaire, devient directeur des études.

Abordant l'avenir de l'École, il affirme la nécessité de sa prompte transformation, car les laboratoires actuels sont indignes et de la Ville de Paris et des savants professeurs qui les dirigent. Les nouveaux plans sont terminés, les devis sont arrêtés, il ne faut plus qu'un vote définitif; il est néanmoins indispensable que le Conseil municipal y procède le plus tôt possible.

M. Lauth renouvelle ses déclarations relatives à la nécessité de ramener l'École vers le but de sa création, à savoir : la formation de chimistes industriels. Il s'associera bien volontiers aux efforts de M. Gras pour demander aux ministres compétents le même traitement militaire pour les élèves de l'École que celui fait aux écoles de commerce.

Pour l'instant, il essaiera de remédier à cette regrettable situation en facilitant aux élèves l'examen de la licence, qu'ils pourront passer dès leur sortie de l'École.

M. Lauth termine en faisant appel au concours de tous pour donner à nos industries chimiques des moyens de lutter avec succès contre la concurrence étrangère. Il s'adresse en particulier aux présidents des syndicats industriels et leur demande de faire pénétrer chez leurs membres cette idée qu'aujourd'hui une usine n'est qu'un grand laboratoire où la science règne en maîtresse.

Il lève son verre à la prospérité de l'industrie française et de l'École de chimie.

Cette réunion intéressante a montré la parfaite conformité de vues de ceux chargés de la gestion des affaires publiques et des hommes compétents, sur la nécessité urgente de développer l'enseignement de la chimie en France dans le sens le plus profitable à l'industrie.

Depuis de longues années, quelques hommes clairvoyants n'ont cessé de prédire le déclin de notre industrie; ils indiquaient en même temps la création d'écoles de chimie comme le seul remède capable d'enrayer notre décadence chimique. On ne les écouta pas. Combien cependant la situation présente leur donne raison.

Sans se décourager, ils ont continué courageusement leur campagne et, petit à petit, se dessina un mouvement d'où est sorti l'Institut chimique de Nancy, l'École de la Sorbonne, dirigée par M. Friedel, et le renouveau de l'École de chimie de la ville de Paris, etc. Demain, Rouen, la ville de la teinture et de l'impression, fondera une École de chimie industrielle; d'autres suivront encore.

Puissent ces efforts ne pas être entravés par quelque nouvelle loi aussi fâcheuse que cette loi militaire de 1889 qui, sous prétexte d'égalité, de démocratie, accorde au commerce ce qu'elle refuse à l'industrie, et, par cette conception étroite, favorise les uns au détriment des autres.

L. L.

CORRESPONDANCE

Teinture du lakmoïde.

De Lyon, M. Weckerlin nous communique la note suivante au sujet de l'article de M. Beck : *Sur le lakmoïde* (*R. G. M. C.*, p. 401) :

Le colorant noir obtenu par M. Beck par traitement du lakmoïde avec le bichromate de soude ou de potasse ne serait-il pas identique avec celui du B. F. 234992 pris par M. Monnet le 23 déc. 93.

Ce dernier colorant n'a pas de valeur industrielle, du reste, il n'a jamais été lancé. — Voici comment opère M. Monnet :

Dans 100 litres d'eau bouillante, on dissout : 20 k. de bichromate de potasse, ajoute ensuite 200 k. résorcine, puis, en maintenant l'ébullition, on ajoute peu à peu 20 k. de nitrite de soude sec. On continue à chauffer jusqu'à ce que la masse s'épaississe, puis on termine la dessiccation au bain-marie. — Le produit obtenu, soluble dans l'eau en violet noir, teint la laine et la soie sur bain légèrement acidulé; un peu d'émétique favorise la teinture (??). Au savonnage, la nuance gagne en beauté et en intensité (?).

Voici la réponse de M. Ad. Beck :

... Je remercie M. Weckerlin d'avoir réédité un brevet dont j'ignorais l'existence. Loin de contester certains points de ressemblance entre le noir breveté par M. Monnet et celui qui constitue ma pseudo-découverte, je ferai cependant remarquer que ces deux produits ne sont qu'analogues et non identiques.

Le noir préparé d'après les indications de M. Monnet ne teint la laine qu'en un noir incomplet ou mieux en gros bleu, il est moins solide au savonnage que celui dont j'ai parlé dans le dernier numéro de cette *Revue*; les acides dilués font virer sa nuance au rouge brun, ils sont sans action sur mon noir. Le noir Monnet, précipité de sa solution par un acide, se redissout dans les alcalis caustiques, ainsi que dans l'acide sulfurique à 66° B., alors que le noir formé sur la fibre par chromatage du lakmoïde est insoluble dans ces réactifs; — et je dirai, si je puis me servir de cette comparaison, que le noir Monnet est au lakmoïde chromaté ce que le noir d'aniline ordinaire est au noir inverdissable. — Il est d'ailleurs facile de vérifier cette allégation en traitant le noir Monnet par un bichromate alcalin.

Mais je suis déjà trop sorti des limites que je m'étais tracées, et l'observation de M. Weckerlin me conduit à faire l'apologie de ces colorants, quand je m'étais simplement proposé de faire une « Étude rétrospective sur leur teinture ».

AD. BECK.

Laval, 11 novembre 1898.

Vaporisage des tissus.

Brevet Giesler et Dabert. Déclaration de M. Albert Scheurer.

Voy. cette *Revue*, p. 431.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil, par ÉD. CRÉTÉ, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

TABLES GÉNÉRALES ALPHABÉTIQUES DE L'ANNÉE 1898

I. Table générale des matières.
II. — — des auteurs.
III. — — des couleurs dont il est fait mention.
IV. — — des brevets.
A, par numéros,
B, par noms d'auteurs,
C, par ordre de matières.

I. — TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Agenda du chimiste pour 1898, 113.
Albumine (comme mordants), 136. — succédanés, 138.
Alcali-cellulose, 49.
Alizarines nitrées (Application à l'impression), par M. *Jules Brandt*, 36.
Aluminate de soude, 17.
Aniline (Dosage), par M. *Schaposchnikoff*, 213.
Antimoine (Mordant alcalin d'), 22.
Astringentes (Matières), 65.
Azoïques (Sur quelques corps pouvant remplacer le β-naphtol dans la production des couleurs), par M. *J. Brandt*, 239. — Couleurs — produites directement sur la fibre, par M. *E. Blondel*, 342. — Brochure des Farbwerke de Hoechst, 270.
Azonium (Sur les couleurs), par M. *Schaposchnikoff*, 313.
Benzidine (Emploi en impression des couleurs de), par M. *Stein*, 430.
Bibliographie. — R. Nietzki, *Chemie des organischen Farbstoffe*, 42. — *Agenda du chimiste pour 1898*, 113. — *Répertoire universel de bibliographie des industries tinctoriales*, 157. — *Lehrbuch des chemischen technologie der gespinstfasern*, 158. — *Les mordants en teinture et en impression*, par M. Gros-Renaud, 288. — *Manuel pratique du teinturier*, par M. Hummel, 256. — *Nouveautés des dernières années dans l'art de l'impression*, par M. Lauber, 336.
Blanchiment du coton, 355, 282. — Progrès réalisés en 1897 : 178, 219, 292, 345.
Bleu de dianisidine (Nouvelles applications), par M. *Rhodes*, 162.
— De Nil, par M. *Schaposchnikoff*, 198.
Bleus sur laine, 149.
— nitroso, produits sur la fibre, 460.
Brevets. — *Allemands :* Accordés, 41, 75, 118, 164, 243, 317, 471. — Demandés, 81, 321. — En 1897, 207. — *Américains*, 85, 122. — *Anglais :* Acceptés, 37, 83, 123, 169, 249, 323, 394, 476. — Demandés, 367. — *Autrichiens*, 255. — *Français*, 86, 125, 197, 331, 397.
Cellulose (Étude au point de vue chimique et de ses rapports avec l'histoire naturelle et les usages industriels), par MM. *Cross* et *Bevan*, 432.
Cérium (Application des sels du groupe dans la teinture), par M. *R. Gnehm*, 135. — Mordants, 65.
Chapeaux de feutre (Contribution à la question des taches dans la fabrication des), par M. *Otto*, 345.
Chimiste (Le) coloriste et industriel devant la loi militaire française, par M. *E. Blondel*, 265.
Chrome (Mordants alcalins de), 19.
Cobalt (Mordants de), 55.
Colorants (Influence de leur constitution sur leurs propriétés tinctoriales), 116. — Basiques en combinaison avec des couleurs diamines pour le développement, par M. *Woescher*, 160. — (Classification), par M. *Schaposchnikoff*, 152. — Phénoliques, par M. *Bernard*, 471.
Coloration double par impression de soude caustique sur un tissu de laine, par M. *A. Kertesz*, 118.
Congrès des naturalistes russes, 399.
Correspondance, 256. — Lettre de M. *Kertesz*, 43. — Réponse, 44. — Réponse à la question 4, 88. — Lettre de MM. *Durand, Huguenin et Cie*, 368. — Lettre de M. *Gevaert-Naert*, 368. — Lettre de M. *Doumer*, gouverneur général de l'Indo-Chine, 400. — Lettre de MM. *Kalle et Cie*, 400. — Lettre de M. *Weckerlein*, 482. — Réponse de M. *Beck*, 482.
Coton (Blanchiment du), 219. — Production d'un écla soyeux, 219. — Progrès réalisés dans sa teinture, 296. Recherche sur son mercerisage, par MM. *Fraenkel* et *Friedländer*, 373. — M. *Lange*, 374.
Couleurs diamines (Rongeage en blanc), par M. *Pomerany*, 393. — Directes pour coton, 297.
Cuivre (Mordants du), 62.
Diaminogène (Noirs), 470.
Diazoïques (Recherche sur leur copulation avec les nitrophénols et nitronaphtols), par M. *Altschal*, 161.
Diméthylaniline-*m.*-benzylée (Couleurs dérivées), 52.
Diphénylméthane-*m.*-aminodiméthyle (Couleurs dérivées), 52.
Dissociation (Son influence sur le pouvoir colorant des matières colorantes), par M. *Knecht*, 163.
Eau oxygénée (Préparation), 44.
École de chimie de Paris, 481.
Enlevages colorés (par teinture) obtenus sur mordant de laine rongé à l'aluminate de soude, par M. *Romann*, 113. — Alcalins sur rouge nitraniline, par M. *Grosner*, 116.
Enseignement pratique de la chimie, par M. *Léon Lefèvre*, 193, 422. — Pratique en général, et en particulier celui de la chimie, dans nos Universités, par M. *Haller*, 257. — De la chimie, par M. *Sansone*, 462.
Étain (Solution ammoniacale), 22.
Éthonaphtophénazonium et ses dérivés, par M. *Schaposchnikoff*, 402.
Exposition nationale suisse. Rapport de M. *Reverdin* sur les industries chimiques, 446.
Fécule (La), par M. *André Dubosc*, 231.
Fer (Mordants alcalins de), 20.
Gaufrage (Brevet Deissler. Réclamation), 69.
Glucinium (Mordants de), 65.
Gobelins (Visite aux), par M. *Ernest Lambert*, 28.
Huile pour rouge turc préparée avec les acides du naphte, par M. *Lidoff*, 3 2.
Hydrates de cellulose, 134.
Hydrocellulose, 442.
Hydrosulfite électrolytique, par M. *A. Dubosc*, 110.
Impression du calicot dans le monde, 243. — Des diverses nitro-alizarines, 36. — Des poudres métalliques sur tissu, 25. — Progrès réalisés en 1897, par M. *Bunbrock*, 177, 216, 292, 345. — Pour imiter les articles tissés, par M. *A. Kæchlin*; M. *Oswald* indique son inventeur, 432.
Indigo, 292, 296, 316. — (Dosage), par M. *J. Brandt*, 26. — Par M. *Brylinski*, 35, 52. — Enlevage blanc et rouge paranitraniline, 69. — Synthèse générale des matières colorantes de l'—, par M. *Rubinstein*, 390. — Fermentation, 455. — (Production en 1897), 75. — Rôle des bactéries dans sa teinture, 455. — Substitut dans la teinture de la laine, par M. *A. Schmidt*, 194. — Synthétique et végétal, par M. *Bucher*, 36. — Par M. *Camille Kurz*, 90, 225. — Sur quelques points différentiels, par M. *Rhodes*, 196.

Indigotine artificielle (A propos de l'), par M. *Émile Blondel*, 457. — (Dosage sur la fibre), par MM. *Binz* et *Rung*, 469.
Industrie des matières colorantes en Suisse pour 1897, 465.
Industries chimiques à l'Exposition de Genève. Rapport de M. *Reverdin*, 446.
Irichromatine, par M. *Léon Lefèvre*, 289.
Jaune d'alizarine FS, par M. *J. Brandt*, 283.
Jurisprudence. Procès *Gravitz-Brière*, 207. — Procès du musc artificiel, 208.
Lactique (Ac.). Emploi dans le mordançage de la laine, par M. *Ch. Dreher*, 303.— Par M. *Boehringer Söhne*, 382. — Réponse de M. *Ch. Dreher*, 383. — Fabrication, par M. *C. Dreher*, 469.
Laine (Blanchiment par l'eau oxygénée), 44. — (Colorants pour), 293. — Mordançage, 178. — Teinture, 101, 149, 226, 414. — Teinture et constitution de cette fibre, par M. *Prud'homme*, 209. — Soyeuse (Complément à l'étude de la), par M. *Platt*, 117. — Soyeuse (Production), 178.
Lakmoïde (Étude sur sa teinture), par M. A. *Beck*, 401, 482.
Lanacyle (Couleurs). Leur résistance à la lumière, 341. — Teinture sur laine, par M. *Robrecht*, 470.
Lignorosine, par M. *Seidel*, 369. — Par M. *Ruaz*, 393.
Livres et procédés de teinture, par M. *O. Piequet*, 101, 149, 227, 276, 360, 414.
Lumière (Action sur les couleurs, moyens de mesure), par M. *Albert Scheurer*, 271. — Par M. *Dosne*, 388.
Machines à sécher (Perfectionnements aux), par M. *Dosne*, 96.
Matières colorantes fixées sur le coton (Essai rationnel de résistance), par M. *E. Blondel*, 189. — Dérivées des composés hydroxylés de la série aromatique au moyen du courant électrique, par MM. *Alefeld* et *Vaubel*, 197. — (Importation et exportation en Suisse pour 1897), 256. — (Industrie en Suisse en 1897), 466. — Méthode pour l'analyse, par M. *Rota*, 366. — Et microbes, par M. *Nicolle*, 337, 376, 423, 454. — Rapport sur l'Exposition de Genève, par M. *Reverdin*, 446.—Prenant naissance par l'action de l'acide oxalique sur la résorcine, par M. *Georgievicz*, 467. — Matière colorante bleue teignant les oxydes métalliques, par M. *R. Möhlau*, 129.
Mercerisage du coton, 88, 160, 208, 221. — Et déformation du coton par la soude, par M. *Hanausek*, 114.
Moirage des tissus, par M. *Glafey*, 314.
Moleskine (Sur la fabrication de la), 315.
Mordançage du coton, 224.
Mordants alcalins, 12. — D'albumine, 136. — D'antimoine, 22. — De chrome, 19. — D'étain, 22. — De fer, 20. — De plomb, 21. — De zinc, 21. — Dans la teinture et l'impression, par M. *Ch. Gros-Renaud*, 12, 55, 136, 288. — Doubles, 23. — Neutres ou neutralisés, 22. — Gras, 140.
Naphtoïques (Ac.), 468.
Naphto-sulfoniques, 468.
Naphtylène diamine sulfonique, 468.
Nécrologie : Horace Kœchlin, 45, 90, 158. — Dominique Sifferlen, 208. — Aimé Girard, 208.
Nickel (Mordants de), 55.
Nitrites électrolytiques, par M. *A. Dubosc*, 268.
Nitro-alizarines (Leur application à l'impression), par M. *Jules Brandt*, 36.
Nitrochlorhydrique (Application dans l'industrie), par M. *Lidoff*, 391.
Noir d'aniline, 298. — Action du carbonate de chaux comme réserve dans la préparation, par MM. *Flintoff* et *Ormerod*, 70. — Sur une formation intéressante du —, par M. *E. Knecht*, 72. — Diaminogènes (Teinture à la continue sur pièces mercerisées), par M. *A. Kertész*, 469.
Nouvelles couleurs, par MM. *H. Kœchlin* et *Lefèvre*, 25, 68, 106, 145, 458.
Orseille (Fermentation de l'), 455.
Oxazone (Étude sur la teinture d'une), par M. *A. Beck*, 49, 480.
Oxazines (Formation directe sur la fibre), 460.
Oxycellulose, par M. *J. Allan*, 72.
Pelleteries. Teinture, par M. *E. Gruene*, 392.
Phénols remplaçant le β-naphtol dans les couleurs azoïques, 69.
Phénylhydrazine (Nouveaux dérivés), par MM. *H. Rupe* et *Labhardt*, 35.
Phtalique (Vert), par MM. *Haller* et *Guyot*, 1.
Plomb (Mordants), 57. — (Mordants alcalins de), 21.
Poudres métalliques (Impression sur tissu), 25.
Prédécesseurs de Chevreul (Les), par M. *A. Scheurer*, 146, 224.
Prussique (Ac.). Constitution du sesquichlorhydrate, emploi, synthèse, par MM. *Gattermann* et *Schnitzspahn*, 390.
Pure azoïque pour fonds enluminés par enlevage, par M. *Dosne*, 113. — Pour fonds, par conversion du rouge de paranitraniline au moyen du noir d'aniline, par M. *Henri Schmidt*, 114.
Réminiscences d'un chimiste coloriste et considérations sur l'enseignement de la chimie, par M. *Sansone*, 463.
Réserve au tannin, par M. *Romann*, 35. — En blanc des couleurs diamines, par M. *Pomerany*, 393.
Résoccine (Action sur l'ac. oxalique), 467.
Rongeage des couleurs directes par l'hydrosulfite, par M. *E. Blondel*, 134. — Du rouge turc par la méthode alcaline, par M. *Wlad. Triapkine*, 4, 180, 350, 405. — Par M. *Diakonoff*, 391.
Rongeants alcalins. — Blanc, 7. — Jaune, 8. — Rose, 9. — Bleu, 9.
Rouge paranitraniline, par M. *C. Kurz*, 188. — Par M. *Sansone*, 267. — (Méthode perfectionnée de teinture), par M. *A. G. Green*, 214, 267. — Produit sur la fibre, par M. *E. Blondel*, 407. — Et blanc enlevé par vaporisage sur bleu cuvé, par MM. *Bloch* et *Zeidler*, 241. — Enlevé par vaporisage sur bleu cuvé, par M. *Brandenberger*, 242. — (Sur quelques propriétés du), 316.
Rouge turc. Huile préparée avec les acides du naphte, 392. — (Rongeage par la méthode alcaline), par M. *Triapkine*, 4, 180, 350. — Par M. *Diakonoff*, 391.
Rouges sur laine, 277, 360.
Schützenberger (Paul). Notice, par M. *Ch. Lauth*, 107.
Sociétés industrielles (Proc. verb. des séances des Comités de chimie). — Mulhouse, 34, 69, 154, 194, 238, 285, 387, 428. — Rouen, 70, 112, 157, 195, 284, 389, 429.
Soie (Blanchiment de la), 216. — (Charge de la), 217. — (Teinture), 295.
Soies (Sur le dosage de la charge des), par MM. *Gnehm* et *Schwartz*, 131. — Noires (Sur le dosage de la charge des), par MM. *Gnehm* et *Blumer*, 133.
Solutions de cellulose, 436.
Stannate de chaux, 15. — De soude, préparation, application, 12.
Sulfoléate d'étain, 143.
Sulfolèique (Ac.), 143.
Tannin (Procédé pratique de dosage), par M. *Wilhelm*, 307.
Tannins, 65. — (Absorption par le coton), par MM. *Gardner* et *Carter*, 316.
Tarteazine (Procès de la), 75.
Teinture (Progrès réalisés en 1897), 177, 216, 292, 345. — (Sur un point de la théorie de la), par MM. *Green*, *Lévy* et *Vignon*, 28. — Des matières colorantes sur 19 mordants métalliques, par MM. *A. Scheurer* et *Brylinski*, 273. — Des colorants immédiats sur 20 mordants métalliques, par MM. *A. Scheurer* et *Brylinski*, 308. — (Sur les théories de la), par M. *E. Röthel*, 286. — Emploi des lessives sulfitiques pour le mordançage de la laine, par M. *H. Seidel*, 369. — Des pelleteries, par M. *E. Gruene*, 392.
Thiocarbonates de cellulose, 443.
Tissus mercerisés, 271.
Tungstate de baryum (Impression au), par M. *A. Scheurer*, 271, 306.
Urane (Mordants d'), 64.
Vaporisage des tissus. Déclaration de M. A. Scheurer au sujet du brevet français Giesler et Dabert, 431.
Vert phtalique (Préparation et constitution), par MM. *Haller* et *Guyot*, 1.
Viscose et **viscoïde**, par M. *Léon Lefèvre*, 49.
Voyage dans l'Inde, par M. Antonio Sansone, 92.
Zinc (Mordant alcalin de), 21.

II. — TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Alefeld et **Vanbel**. Préparation de matières colorantes dérivées des composés hydroxylés de la série aromatique, au moyen du courant électrique, 197.
Allan (J.). Note sur l'oxycellulose, 72.
Altschal (L.). Recherches sur la copulation des combinaisons diazoïques avec les nitrophénols et nitronaphtols, 161.
Beck (A). Étude sur la teinture d'une oxazone, 401, 482.
Bernard. Nouveaux colorants phénoliques, 471.
Binz et **Rung**. Dosage de l'indigotine sur la fibre, 469.
Blanck (Rubin). Synthèse générale des matières colorantes de l'indigo, 390.
Bloch et **Zeidler**. Rouge paranitraniline et blanc enlevé par vaporisage sur bleu cuvé, 241.
Blondel (E.). Rongeage des couleurs directes par l'hydrosulfite, 135. — Essai rationnel de résistance des matières colorantes fixées sur le coton, 189. — Bibliographie, 236. — Le chimiste coloriste et industriel devant la loi militaire française, 285. — Sur les couleurs produites directement sur la fibre et, en particulier, le rouge de paranitraniline, 307. — Colorants azoïques insolubles sur la fibre, 342. — A propos de l'indigotine artificielle, 456.
Boeringer Sohne. De l'ac. acétique et de ses sels comme mordants de la laine, 382.
Blumer (Voy. Gnehm).
Brandenberger. Rouge para enlevé par vaporisage sur bleu cuvé, 242.
Brandt (Jules). Analyse de l'indigo du commerce, 26. — Note sur quelques corps pouvant remplacer le β-naphtol dans la production des couleurs azoïques, 239. — Note sur le jaune d'alizarine FS, 283.
Brylinski (A). Dosage des indigos, — étude de la méthode Brandt, — dosage par l'ac. acétique, 52.
Brylinski (A). (Voy. Scheuer [Albert]).
Buntrock. Progrès réalisés dans le blanchiment, la teinture et l'impression en 1897, 177, 216, 292, 345.
Cross (C. F.) et **Bevan** (E. J.). La cellulose, 433.
Demonget. Revue des journaux, 36, 113.
Diakonoff. Rongeant alcalin sur rouge turc, 391.
Dosne. Perfectionnement aux machines à sécher et aux machines à coursier immergé, 96. — Puce azoïque pour fonds enluminés par enlevage, 113. — Mesure de l'action de la lumière sur les couleurs.
Doumer (Paul), gouverneur général de l'Indo-Chine. Lettre au Président de la Chambre de commerce de Rouen, 400.
Dreher (Ch). L'acide lactique dans le mordançage de la laine, avec quelques nouvelles observations sur cet emploi, 303, 383. — Fabrication de l'acide lactique, 469.
Dubosc (André). — Hydrosulfite électrolytique, 110. — La fécule, 231. — Les nitrites électrolytiques, 268.
Durand et **Huguenin**. — Correspondance au sujet des couleurs oxaziniques, 368.
Fischer (Armia). Sur l'ac. β-naphtylamine disulfo, 468.
Flintoff et **Ormerod**. — Expériences sur l'action du carbonate de chaux comme réserve dans la préparation du noir d'aniline, 71.
Fraenkel et **Friedlander**. Recherches sur le coton-soie, 373.
Garçon (Jules). Répertoire universel de bibliographie des industries tinctoriales et industries annexes, 157.
Gardner et **Carter**. Sur l'absorption des ac. tanniques et galliques et d'autres composés analogues par le coton.
Gattermann et **Schnitzspahn**. Sur la constitution du sesquichlorhydrate de l'ac. prussique et son emploi en synthèse, 390.
Georgievics Sur les matières colorantes qui prennent naissance par l'action de l'ac. oxalique sur la résorcine, 467.
Gevaert-Naert. Lettre au sujet des bleus diaminogènes BA et 2BA, 368.
Giesler et **Dabert**. Brevet sur le fixage par la vapeur des tissus imprimés. Protestation.
Girard (Aimé). Notice nécrologique, 208.
Glafey. Sur le moirage des tissus, 314.
Gnehm. Sur l'application des sels du groupe du cérium dans la teinturerie, 135.
Gnehm et **Schwartz**. Dosage de la charge de la soie, 131.
Gnehm et **Blumer**. Méthode pour le dosage de la charge des soies noires, 133.
Grandmougin. Rapport sur les notes de MM. Bloch, Zeidler et Brandenberger.
Grawitz. Son procès avec Brière, 207.
Green et **Lévy**. Sur un point de la théorie de la teinture, 28.
Green (A.-G.). Méthode perfectionnée de teinture en rouge de paranitraniline, 214, 267.
Grimaux (Ed.). Couleurs dérivées de la diméthylaniline-*m*.-benzylée, 52.
Grosner. Enlevage alcalin sur rouge paranitraniline, 116.
Gros-Renaud (Ch.). Des mordants dans la teinture et l'impression, 12, 55, 126.
Gruene. Sur la fabrication de la moleskine, 315. — Teinture des pelleteries, 392.
Guyot (Voy. Haller).
Haller. L'enseignement pratique en général, et en particulier celui de la chimie dans nos Universités, 257.
Haller et **Guyot**. Préparation et constitution du vert phtalique, 1.
Hanausek. Mercerisage et déformation du coton par la soude, 514.
Helpem et **Spielfogel**. Sur les nitro et aminonaphtonitriles et les ac. naphtoïques, 467.
Hummel. Manuel pratique du teinturier, 216.
Kalle et **Cie**. Lettre au sujet de leur bleu Sedan, 400.
Karpeles. Sur l'ac. dinitro-α-naphtoldisulfo, 466.
Kertesz. Lettre, 43. — Double effet de coloration pour impression de soude caustique sur un tissu de laine, 118. — Teinture à la continue en noir diaminogène sur pièces mercerisées, 470.
Knecht. Formation intéressante du noir d'aniline, 72. — Note sur l'influence de la dissociation sur le pouvoir colorant des matières colorantes, 163. — Note sur quelques propriétés du rouge de paranitraniline et couleurs analogues, 318.
Kœchlin (H.). Nouvelles couleurs, 25. — Notices nécrologiques, 45, 90, 158.
Kœchlin (A.). — Procédé d'impression pour imiter les articles tissés, 384.
Kurz. Indigo synthétique, 90. — Sur le rouge de paranitraniline, 188.
Lambert (E.). Une visite aux Gobelins, 28.
Lange. Aspect du coton ayant le brillant soyeux vu au microscope, 374.
Lauber (C.). Nouveautés des dernières années dans l'art de l'impression, 336.
Lauth. Notice sur P. Schützenberger, 107. — Sa nomination à la direction de l'École de chimie de Paris, 368. — Banquet en son honneur, 481.
Lefèvre (Léon). Nouvelles couleurs, 25, 68. — Horace Kœchlin, 45. — Viscose et viscoïd, 49. — L'enseignement pratique de la chimie, 193, 422. — L'irichromatine, 289. — Résistance à la lumière des couleurs lanacyles et du violet oxydiamine, 344.
Lévy Voy aussi Green). — Revue des journaux anglais, 71. — Revue des brevets anglais, 37, 82, 128, 169, 219, 323, 394, 478. — Revue des brevets américains, 40, 85, 122.
Lidoff. Application de l'ac. nitrochlorhydrique dans l'industrie, 391. — L'huile pour rouge turc, préparée avec les acides du naphte, 392.
Liebmann. Influence de la constitution de quelques colorants sur leurs propriétés tinctoriales, 116.
Lorétan. Revue des brevets allemands, 41, 75, 118, 164, 243, 317, 471.
Molhau. Sur une nouvelle matière colorante bleue teignant les oxydes métalliques, 129.
Nicolle. Matières colorantes et microbes, 337, 376, 423, 454.

Nietzki. *Chemie der organischen farbstoffe*, 42.
Oesterreich. Sur les ac. naphtylène-diaminosulfo, 468.
Ormerod (Voy. Flintoff).
Oswald (F.). Correspondance.
Otto (C.-O.). Contribution à la question des taches dans la fabrication des chapeaux de feutre, 315.
Persoz. Sa nomination dans la Légion d'honneur, 368.
Piequet (O.). Livres et procédés de teinture, 101, 149, 227, 277, 360, 414.
Platt. Complément à l'étude de la laine soyeuse, 117.
Pomerany. Rongeage en blanc des couleurs diamines, .
Prud'homme (M.). Sur la teinture de la laine et la constitution de cette fibre, 209. — Notice sur les mordants en teinture et en impression de M. Gros-Renaud, 288.
Raaz. La tignorosine, nouveau réducteur du bichromate de potasse, 393.
Reverdin (F.). Rapport sur les industries chimiques à l'Exposition nationale suisse, Genève, 1896, 446.
Rhodes. Nouvelles applications du bleu de dianisidine, 162. — Sur quelques points différentiels entre l'indigo naturel et l'indigo artificiel, 196.
Robrecht. Teinture sur laine des couleurs lanacyle, 470.
Romann (H.). Enlevages colorés (par teinture obtenus sur mordant de tannin rongé à l'alumin ate de soude 113.
Rota. Méthode pour l'analyse des matières colorantes organiques naturelles et artificielles,
Rotheli (E.). *Zur theorie des farbeprocesses*, 286.
Sansone (Antonio). Voyage dans l'Inde, 92. — Sur le rouge de paranitraniline, 267. — Réminiscences d'un chimiste coloriste et considérations sur l'enseignement de la chimie, 463.
Schaposchnikoff. Sur la classification des colorants, 152. — Sur le bleu de Nil, 196. — Sur le dosage de l'aniline, 213. — Sur les couleurs azoniums, 313. — Ethonaphtophénazonium et dérivés, 402.
Scheurer (A.). Paroles sur H. Kœchlin, 49. — Les prédécesseurs de Chevreul, 146, 224. — Action de la lumière sur les couleurs, moyen de mesure, 271. — Emploi du tungstate de baryum dans l'impression des tissus, 306. — Déclaration au sujet du brevet Giessler et Dabert, sur le vaporisage des tissus, .
Scheurer (Albert) et **Brylinski**. Teinture des matières colorantes sur 19 mordants métalliques, résistance de ces teintures au soleil, 273. — Blanchiment des tissus de coton en 4 heures à la température de 110° sans circulation, 282. — Teinture des colorants immédiats sur 20 mordants métalliques, 309.
Schoen. Impression du calicot dans le monde, 243.
Schmidt (A.). Sur les substituts de l'indigo naturel dans la teinture de la laine, 195.
Schmid (Henri). Puce azoïque pour fond par conversion du rouge de paranitraniline au moyen du noir d'aniline, 114. — Notice sur les théories de la teinture de M. Rotheli, 286. — Notice sur Horace Kœchlin, 158.
Schwartz (Voy. Gnehm).
Seidel. Emploi en teinture des lessives sulfitiques, 571.
Schnitzspahn (Voy. Guttermann).
Sifferlen (Dominique). Notice nécrologique, 208.
Stein. Emploi des couleurs de benzidine en impression, 450.
Thomas et **Prévost**. Correspondance, 208.
Triapkine (Wl.). Rongeage du rouge turc par la méthode alcaline, 4, 180, 350, 405.
Van Caulaert. Revue des journaux, 36, 113.
Verefel. Revue des brevets français, 86, 125, 197, 331, 396.
Vignon (L.). Sur un point de la théorie de la teinture, 28.
Weckerlin. Sur le lakmoïde, 482.
Wilhem (P). Sur un procédé pratique de dosage du tannin, 307.
Woescher. Colorants basiques en combinaison avec des couleurs diamines pour le développement et la copulation, 160.

III. — TABLE GÉNÉRALE DES COULEURS
dont il est fait mention, avec indication des échantillons.

Alizarine (couleurs diverses d'), *éch. nos 69, 70, 71* et *72*.
— **saphirol** [*By.*], *éch. n° 35, sur laine*..... 193
— **viridine** [*By.*]..... 295
Azocorallioe [*D.*]..... 293
Azoflavine FF..... 294
— **3G extra**..... 294
Azofuchsine G. [*By.*], *éch. n° 29*. 192
Azogrenadine S [*By*]..... 293
Azopurpurine G [*D.*]..... 298
Azoviolet à l'alcali [*D.*]..... 302
Benzobleu noir au chrome B [*By.*]..... 297
— **brun au chrome G** [*By.*]. 421
— — — **3R** [*By.*], *éch. n° 77*. 421
— — **nitrol 3G** [*By.*], *éch. n° 87*.....
— — — **G** [*By.*], *éch. n° 92*. 459
— — — **2R** [*By.*], *éch. n° 93*. 459
— **purpurine 10B**, *éch. n° 78*.
— **vert BB** [*By.*], *éch. n° 2*.... 145
Bleu acier diamine L [*L.*]. 145, 293
— **anthracène SWX extra** [*B.*]..... 295
— — **WGG** [*B.*]..... 295
— **brillant** [*D.*]..... 294
— **carmin nouveau B** [*By.*], *éch. n° 80*..... 420
— — **4B** [*By.*], *éch. n° 81*.... 420
— **corsé** [*By.*], *éch. n° 28*..... 14
— **crésyle-brillant** [*L.*], *éch. n° 89*.
Bleu diaminéral [*By.*]..... 297
— **diaminogène RA, 2RA,** [*C.*]..... 301
— **dianil B** et **R** [*M.*]..... 298
— **éboli B** [*L.*], *éch. n° 39*
— **foncé diamine B** et **R** [*C.*]. 301
— **indigo N** [*C.*]..... 294
— — **SGX** [*C.*]..... 294
— — **directs BN, B, NK, BK** [*L.*]..... 298
— **indol** [*A.*], *éch. nos 25 et 26*. 145
— **indoafizidine** [*H.*]..... 295
— **janus G** et **R** [*M.*]..... 298
— **lanacyle BB** [*C.*]..... 294, 344
— — **R** [*C.*]..... 294, 344
— **lazuline R** [*By.*], *éch. n° 82*. 421
— **marine lanacyle B** [*C.*].. 294
— — **3B** [*C.*]..... 294
— **naphtamine B, 2B, 3B, 5B, 2R, 3R** [*K.*]..... 197, 298
— **nil R** [*B.*], *éch. n° 88*..... 458
— **nitroso produit sur la fibre** [*M.*], *éch. nos 96 à 103*. 460
— **oxamine BD, MD, BT** et **BF**. 298
— — **foncé M** [*B.*]..... 297
— **patenté** (Voy. **Bleu carmin**).
— **pour impression nouveau BP** [*L.*]..... 302
— **Sedan** [*K.*]..... 298, 432
— **solide cristallisé S** [*L.*].. 298
— **sulfone à l'acide B** [*By.*], *éch. n° 3*..... 26, 294
Bleu sulfone R [*By.*] *éch. n° 18*. 26, 107, 294
— **Tolède V** [*L.*], *éch. n° 83*. 298, 419
Bordeaux brillant S [*A.*], *éch. n° 12*..... 68, 293
— **janus B** [*M.*]..... 298
— **oxamine M** [*B.*]..... 297
Brun acide d'anthracène B [*C.*]..... 295
— — — **G** [*C.*]..... 295
— — — **N** [*C.*]..... 295
— — — **R** [*C.*]..... 295
— **alizarine G** [*By.*], *éch. n° 2*. 25, 295
— — **rougeâtre R** [*By.*], *éch. n° 1*..... 25, 295
— **benzonitrol G** [*By.*]..... 297
— **colombia R** [*A.*]..... 297
— **diamine nitrazol B, BD, G, RD** [*C.*]..... 301
— **dianol R, Y, YY** [*Lev.*].... 298
— **diphényle BB, BN, GN, R, RB, RG** [*G.*]..... 299
— **janus B** et **R** [*M.*]..... 298
— **noir dianol** [*Lev.*]..... 298
— — **foncé à l'alcali Y** [*D.*]. 302
— — **paramine N** [*Claus*]... 226
— **oxamine** [*B.*]..... 297
— **paramine C** [*Claus*], *éch. n° 39*..... 226
— — **R** [—], *éch. nos 49, 50*. 226, 270
— **pégu** [*L.*]..... 299
— **rougeâtre à l'alcali 3R** [*P.*]..... 301

Brun rougeâtre à l'alcali SDM [*P.*], *éch. n° 32, sur filé.* 193
— — — **SDM** [*P.*], *éch. n° 34, sur tissu laine et coton.* . 193
— — — **SDP** [*P.*], *éch. n° 31, sur filé.* 193
— — — **SDP** [*P.*], *éch. n° 33, sur tissu laine et coton.* 193
— **tannin B** [*C.*] 298
Citronine diphényle [*G.*], *éch. n°s 13 et 17.* 68, 107, 298
Diaminogène BB [*C.*] 298
Diazobleu 3R [*By.*] 418
— **3R diazoté et développé** [*By.*], *éch. n° 64.*
Dioxyrubine [*By.*] 297
Écarlate oxamine B [*F. R.*] 298
Eriochlorine [*G.*] 293
Erioglaucine [*G.*] 293
Flavine diamant G [*By.*] 295
Grenat d'α-naphtylamine, *éch. n° 60.* 343
— **oxamine M** [*B.*] 297
Gris à l'indigo pur [*B.*] 270
— **janus B** [*M.*] 298
— **pour soie** [*M.*] 295
Monophosphine G [*L.*] *éch. n° 91.* 308
Indigo artificiel, *éch. n°s 20, 24, 41, 42.* 90, 145, 196, 225, 296
— **naturel,** *éch. n°s 19, 23, 43, 44.* 90, 145, 195, 196, 225 292, 296, 316, 347
Isochrysamine (*Grieshem*) 295
Jaune anthracène B [*C.*], *éch. n° 85.* 419
— — **2G** [*C.*], *éch. n° 84.* 419
— — **R** [*C.*], *éch. n° 86.* 295, 419
— **curcuphénine** [*Cl.*] 298
— **diphényle** [*G.*], *éch. n° 11.* 68 248
— **direct R** [*By.*], *éch. n° 90.* 297, 458
— **janus R** [*M.*] 298
— **pour mordant solide G** [*B.*] 301
— **salicine 2G** [*K.*] 295
— **solide diphényle** [*G.*] 298
Lakmoïde, *éch. n°s 74, 75 et 76.* 402, 480
Lanafuchsine SB [*C.*], *éch. n° 22.* 107, 293
— **SG** [*C.*], *éch. n° 30.* 107, 192, 293
Marron oxamine [*B.*], *éch. n° 40.* 226
Noir acide d'anthracène LW [*C.*] 295
— — — **ST** [*C.*] 295
— **alizarine SRA** [*B. éch. n° 21* 106, 295
Noir aniline 296
— **anchrome solide B** [*A.*] 295, 347
— **azodiamine B** [*C.*] 298
— **bleu diamine R** [*C.*] 298
— **chromanile R, BB, F** [*A.*] 279
— — **BF, 2BF, 3BF, RF, 2RF** [*A.*] 301
— **diamine nitrazol B** [*C.*] 666
— **diaminéral B** [*C.*] 666
— **dianile G** [*M.*] 298
— — **R** [*M.*] 301
— **diazo BHN** [*By.*] 297
— — **3B** [*By.*] 297
— **direct E** [*By.*], *éch. n° 63.* 418
— — **E extra** [*By.*] 418
— **isodiphényle R** [*G.*] 302
— **naphtol BB** [*C.*] 294
— **naphtylamine S** [*C.*] 301
— **nouveau pour impression NR** [*L.*], *éch. n°s 78, 79.* 459
— — — **SS** [*L.*], *éch n°s 94, 95.* 459
— **oxamine BR, M, MT, MB, MD** [*F. R.*] 298
— **palatin** [*B.*] 294
— **patentés de Biebrich AX** [*K.*] 294
— — — **4AX** [*K.*] 294
— — — **6AX** [*K.*] 294
— **phénol SS** [*By.*] 294
— **pluton B** [*By.*] 297
— — **G** [*By.*] 297
— — **R** [*By.*] 297
— **pour coton B** [*B.*] 297
— **pour laine corsée 2B** [*A.*] 294
— — — **3B** [*A.*] 294
— **Soudan II** [*P.*] 294
— — **III** [*P.*] 294
— **violet domingo CO** [*L.*] 294
— — — **SO** [*L.*] 294
— **zambèze BR** [*A.*] 69, 297
— — **BR** [*A.*] **développé en β-naphtol,** *éch. n° 45.*
— — **BR** [*A.*] **développé en toluylène diamine,** *éch. n° 16.*
Orangé acridine nouveau R [*L.*] 302
— **chlorophénine** [*CC.*] 298
— **diamine DC et GC** [*C.*] 302
— **nitrotoluidine,** *éch. n°s 59, 61 et 62.* 343
— **oxamine G** [*F. R.*] 298
Oxazines 368
— **produites sur la fibre,** *éch. n°s 96 à 103.* 410
Ponceaux EC [*C.*] 294
— **FR** [*C.*] 294
— **FRR** [*C.*] 294
Ponceaux FRRR [*C.*] 294
Pourpre de Hesse N extra [*L.*], *éch. n° 78.*
Phénocyanine B [*D. H.*] 295
— **R** [*D. H.*] 295
— **V** [*D. H.*] 295
— **VS** [*D. H.*] 295
Rhéonine A et N [*B.*] 298
Rouge brillant dianol [*Lee.*] 298
— **diamine 10B** [*C.*] 302
— **diazamine 4B** [*K. R.*] 298
— **janus B** [*M.*] 298
— **oxamine B et MT** [*F. R*] 298
— **paranitraniline,** *éch. n°s 37, 38, 57, 58, 61, 62.* 188, 214, 240 241, 242, 307, 316
— **pour laine B** [*C.*] 295
— **pour drap BA** [*A.*] 295
— — **GA** [*A.*] 295
— — **3GA** [*A.*] 295
— **pour soie G** [*B.*], *éch. n° 66.* 386
— — **R** [*B.*], *éch. n° 65.* 386
— **sorbine** [*B.*] 293
— **tolane B** [*K.*] 293
— — **G** [*K.*] 293
— **toluylène** [*O.*] 298
— **turc rougé en blanc,** *éch. n° 4.* 6
— — — — **et en rose,** *éch. n° 6.* 8.
— — — — **en jaune,** *éch. n° 8.*
— — **rougeage coloré,** *éch. n° 36* 3
Violet acide 3B extra [*By.*] 294
— — **4BG extra** [*By.*] 294
— — **4R extra** [*By.*] 294
— — **2R extra** [*By.*] 294
— — **3R extra** [*By.*] 294
— **formyle 6B** [*C.*] 294
— — **10B** [*C.*] 294
— **lanacyle R** [*C.*] 295
— **neutre O** [*M.*] 295
— **oxamine RR, BBR, GR, MT, GRF** [*F. R.*] 298
— **oxydiamine B** [*C.*] 297, 344
Vert acide 3B [*By*] 295
— **alizarine cyanine E** [*By.*] 295
— — — **K** [*By*] 295
— **benzo G** [*By*] 297
— **direct CO** [*L.*] 298
— **éboli T** [*L.*] 303
— **foulon L** 295
— **janus B et G** [*M.*] 298
— **oxamine M** [*B.*] 297
— — **foncé** [*B.*] 297
— **phtalique** 1

IV. — TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS ACCORDÉS

A. — Par numéros.

a. *Brevets allemands.*

D.	P.	D.	P.	D.	P.	D.	P.	D.	P.	D.	P.
93959	80	95184	78	95289	118	95546	77	95738	76	95853	119
94238	76	95186	79	95338	79	95547	78	95739	78	95854	120
94492	79	95187	79	95339	79	95624	77	95755	79	95856	77
94518	80	95189	73	95341	76	95625	78	95757	77	95904	246
94882	247	95190	76	95357	248	95644	79	95758	77	95900	249
95060	78	95205	79	96361	81	95668	77	95826	169	95901	120
95062	78	95235	248	95415	76	95701	319	95827	169	95942	249
95063	164	95268	79	95482	249	95718	168	95828	249	95965	119
95066	41	95271	77, 78	95530	76	95719	168	95830	148	95987	119

D. P.		D. P.		D. P.		D. P.		D. P.		D. P.	
95988	120	96363	165	96859	243	97212	246	97674	317	98132	320
95989	120	96364	167	96925	243	97210	245	97675	318	98138	472
96017	248	96402	168	96926	243	97242	243	97686	249	98601	321
96057	121	96430	167	96927	243	97244	245	97687	475	98602	320
96058	165	96492	166	96929	246	97282	245	97688	317	98639	472
96059	121	96493	167	96930	245	97284	245	97692	473	98642	474
96083	120	96496	167	97011	243	97285	246	97710	317	98704	319
96104	119	96564	166	97012	243	97332	243	97714	319	98796	319
96105	166	96565	166	97013	244	97333	243	97736	317	98968	475
96107	121	96600	121	97015	246	97334	243	97801	475	98969	472
96108	120	96658	166	97096	169	97335	243	97847	317	99126	473
96125	119	96667	167	97098	244	97343	474	97874	472	99127	472
96145	120	96669	167	97099	244	97501	244	97933	318	99164	472
96153	119	96690	168	97101	244	97525	319	97934	318	99227	473
96196	165	96762	244	97103	243	97541	245	97948	317	99545	471
96197	121	96767	245	97106	246	97593	249	98011	318	99574	473
96225	165	96768	245	97164	243	97594	318	98073	319		
96226	244	96851	244	97241	244	97637	318	98075	318		
96227	119	96852	243	97286	246	97638	318	98092	319		
96230	168	96853	244	97207	243	97640	318	98157	474		
96342	165	96854	243	97211	246	97664	246	98431	320		

b. *Brevets anglais.*

E. P.		E. P.		E. P.		P.		E. P.		E. P.	
1896		4742^{97}	123	8994^{97}	250	13519^{97}	324	19204^{97}	476	25042^{97}	480
23886^{96}	39	4853^{97}	395	9011^{97}	176	13709^{97}	325	19206^{97}	330	25433^{97}	330
26078^{96}	38	5119^{97}	84	9056^{97}	328	13916^{97}	480	19207^{97}	330	25945^{97}	123
26816^{96}	84	5122^{97}	175	9099^{97}	324	13993^{97}	250	19247^{97}	480	26326^{97}	479
28613^{96}	85	5251^{97}	82	9215^{97}	323	13999^{97}	325	19256^{97}	395	26667^{97}	330
28764^{96}	169	5259^{97}	175	9268	325	14043^{97}	326	19498^{97}	478	26675^{97}	476
28890^{96}	123	5350^{97}	254	9392^{97}	250	14132^{97}	328	19622^{9}	479	26923^{97}	324
28891^{96}	124	5483^{97}	323	9491^{97}	330	14201^{97}	394	19634^{97}	477	27049^{97}	480
29066^{96}	170	5535^{97}	174	9517^{97}	328	14376^{97}	250	19785^{97}	479	27270^{97}	395
29225^{96}	251	5573^{97}	124	9560^{97}	329	14613^{97}	476	19817^{97}	397	27409^{97}	40
29446^{96}	37	5689^{97}	174	9804^{97}	481	14917^{97}	325	19994^{97}	479	27690^{97}	175
29645^{96}	174	5690^{97}	173	9898^{97}	249	14918^{97}	327	20126^{97}	480	28115^{97}	175
29827^{96}	84	5691^{97}	123	10183^{97}	249	14919^{97}	328	20278^{97}	477	29746^{97}	323
29828^{96}	38	5697^{97}	325	10361^{97}	323	14920^{97}	326	20333^{97}	476	30038^{97}	175
29832^{96}	40	6112^{97}	251	10509^{97}	324	14921^{97}	326	20649^{97}	479	30242^{97}	324
29884^{96}	171	6324^{97}	172	10535^{97}	476	15291^{97}	397	21297^{97}	479	30438^{97}	331
29969^{96}	38	6475^{97}	123	10605^{97}	250	15353^{97}	325	21398^{97}	174	**1898**	
1897		6498^{97}	175	10784^{97}	250	15377^{97}	326	21399^{97}	479	75^{98}	326
591^{97}	37	6653^{97}	173	10790^{97}	325	15478^{97}	327	21451^{97}	477	2198^{98}	330
656^{97}	37	6686^{97}	83	10810^{97}	37	15479^{97}	326	21553^{97}	479	2287^{98}	476
765^{97}	38	6694^{97}	173	10933^{97}	250	15890^{97}	325	21825^{97}	479	2480^{98}	249
796^{97}	251	6790^{97}	324	11228^{97}	325	16483^{97}	327	21878^{97}	37	3169^{98}	396
1268^{97}	85	6913^{97}	326	11313^{97}	328	16495^{97}	327	22136^{97}	83	3898^{98}	395
1320^{97}	37	6959^{97}	329	11344^{97}	325	16496^{97}	327	22242^{97}	478	4309^{98}	330
1592^{97}	38	7041^{97}	175	11448^{97}	330	16713^{97}	327	22416^{97}	176	5136^{98}	325
1629^{97}	38	7093^{97}	124	11513^{97}	325	16957^{97}	331	22450^{97}	480	5456^{98}	325
1762^{97}	172	7213^{97}	173	11596^{97}	249	17018^{97}	394	22677^{97}	38	5949^{98}	325
1962^{97}	84	7233^{97}	172	11917^{97}	250	17328^{97}	326	22816^{97}	323	6055^{98}	327
2472^{97}	83	7329^{97}	173	11997^{97}	326	17693^{97}	37	22870^{97}	175	6057^{98}	476
2556^{97}	82	7337^{97}	97	12011^{97}	327	17901^{97}	481	23004^{97}	476	7659^{98}	476
2620^{97}	84	7341^{97}	173	12179^{97}	250	17915^{97}	476	23005^{97}	476	7740^{98}	476
2655^{97}	84	7715^{97}	324	12274^{97}	324	18017^{97}	479	23047^{97}	476	9730^{98}	324
2871^{97}	84	7809^{97}	329	12456^{97}	325	18178^{97}	476	23499^{97}	253	12275^{98}	476
2960^{97}	254	8175^{97}	174	12533^{97}	324	18180^{97}	480	23816^{97}	38	12277^{98}	476
3452^{97}	83	8188^{97}	173	12632^{97}	330	18376^{97}	394	24352^{97}	254	12679^{98}	478
3592^{97}	123	8227^{97}	37	12712^{97}	325	18478^{97}	476	24527^{97}	477	13963^{98}	476
3616^{97}	252	8235^{97}	326	12871^{97}	325	18487^{97}	480	24644^{97}	478	15210^{98}	476
3957^{97}	83	8258^{97}	397	12946^{97}	395	18494^{97}	476	24742^{97}	83	16199^{98}	480
4369^{97}	173	8335^{97}	324	13104^{97}	328	18602^{97}	327	24793^{97}	476		
4657^{97}	123	8383^{97}	173	13214^{97}	325	18990^{97}	479	24868^{97}	124		
4703^{97}	83	8915^{97}	324	13215^{97}	84	19078^{97}	480	24938^{97}	480		

c. *Brevets américains.*

A. P.		A. P.		A. P.		A. P.		A. P.		A. P.	
581053	40	584119	41	586750	41	588203	86	590088	85	591616	122
582583	40	584707	40	586865	86	588327	85	590143	122	591675	122
582958	40	585584	40	587757	85	588397	85	590217	122	591769	123
582959	40	585610	40	588180	85	588412	85	590245	123	592022	122
583298	41	585934	41	588181	85	589766	85	590548	122	592608	122
583439	40	586551	41	588182	85	589870	122	591309	85	592834	122
583634	40	586584	85	588183	85	590036	123	591483	122	593192	122

d. *Brevets français.*

B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.	
186697 ad.	200	268262	86	269427	125	271118	198	272186	204	273488	335
210246	88	268336	128	269466	127	271119	198	272199	199	273523	335
229683 ad.	397	268351	86	269466 ad.	334	271145	128	272207	198	273609	335
250697 ad.	125	268381	88	269550	128	271156	198	272226	335	273734	333
259968 ad.	198	268465	126	269625	128	271157	126	272241	332	273792	335
260319 ad.	397	268465 ad.	126	269700	128	271193	198	272288	198	273830	332
262787 ad.	198	268502	86	269821	126	271272	202	272306	331	273967	333
263251 ad.	127	268531	128	269849	127	271280	198	272308	334	274053	335
263999 ad.	126	268558	126	270029	128	271350	204	272384	334	274751 ad.	397
264867 ad.	399	268558 ad.	200	270030	205	271353	204	272429	335	275169	399
264900 ad.	399	268558 ad.	335	270069	128	271388	200	272493	336	275274	397
265164 ad.	128	268607	125	270135	200	271509	205	272600	334	275454	397
265693	127	268637	127	270151	198	271550	205	272613	198	275530	397
265901 ad.	397	268686	126	270151 ad.	333	271572	200	272620	333	275705	399
267110 ad.	128	268742	88	270125	201	271609	199	272726	332	275733	398
267338	125	268827	87	270334	198	271664	205	272727	336	275798	398
267356	86	268865	86	270367	206	271703	201	272840	332	275862	397
267357	86	268865 ad.	198	270373	200	271720	205	272840 ad.	332	275863	397
267358	86	268902	125	270387	201	271725	206	272852	332	275927	397
267451	87	268998	87	270437	205	271875	205	272925	335	275967	398
267627	87	269001	127	270440	204	271890	198	272991	336	275993	398
267841	86	269098	88	270499	202	271908	198	272994	336	276007	398
267848	87	269012	87	270552	201	271909	200	273018	334	276199	398
267881	86	269127	125	270584	199	271934	203	273037	334	276258	397
267925	86	269138	88	270663	199	271986	198	273064	335	276278	397
267991	87	269209	125	270704	202	272031	198	273111	335	276555	399
268168	86	269302	86	270719	201	272061	204	273135	332	276612	399
268172	87	269304	87	270996	197	272084	198	273322	335	276689	399
268172 ad.	334	269322	87	271070	199	272113	203	273423	332		
268242	128	269380	128	271097	205	272135	198	273487	335		

B. — Par noms d'auteurs.

Ach. F. p. Boerkinger.
A. P. 581053 40

Action. Gesell.
B. F. 267451 87
272241 332
272308 332
D. P. 95189 75
95341 76
96767 245
97211 246
98969 472
E. P. 24527[97] 477
26675[97] 475

Amend.
B. F. 273487 335
273488 335
E. P. 30038[97] 175

Andréoli.
B. F. 268865 86
268865 add. 198
D. P. 96058 165

Appermann et Gœhd.
E. P. 6653[97] 173

Aubert et Tauber.
D. P. 95987 119

Asworth et Burger.
E. P. 22677[97] 38
23816[97] 38

Badische Anilin.
B. F. 186697 add. 200
267848 87
267627 87
268637 127
269821 126
269849 127
270373 200
270440 204
E. P. 765[97] 38
1962[97] 84
2655[97] 83
2874[97] 84
6475[97] 123
12940[97] 395
14918[97] 327
14919[97] 328
14920[97] 326
14921[97] 326
16495[97] 327
16496[97] 327
21297[97] 479
21398[97] 174
D. P. 95739 78
96059 121
96690 168
97015 246
97593 249
97675 318

Baker.
96225 165

Baldurn.
E. P. 19256 395

Barbe.
B. F. 268827 87

Barge. R.
B. F. 268351 86

Baudry d'Asson (de).
B. F. 268502 86

Bayer (Farbenfabriken).
B. F. 262787 add. 198
263999 add. 126
268068 86
268465 126
268465 add. 126
270334 198
272226 335
272429 335
273609 335
275530 397
276199 398
E. P. 29827[96] 84
3452[97] 83
5573[97] 124
9898[97] 249
8188[97] 173
10605[97] 250
10790[97] 325
12011[97] 327
13709[97] 325
15478[97] 327
15479[97] 326
17018[97] 394
19204[97] 476
19622[97] 479
20649[97] 479
23047[97] 476
D. P. 92789 79
95060 78
95271 77
95546 77
95547 78
95625 78
95830 118
96083 120
96125 119
96145 120
96197 121
96364 167
D. P. 96564 166

96768 245
97106 246
97207 243
97285 246
97286 246
97541 245
97594 318
97637 318
97674 317
97714 319
98011 318
98639 472

Beaumont. W.
E. P. 27630^{97} 175

Beck.
E. P. 5350^{97} 254

Bedford J. E. et C. S.
E. P. 14043^{97} 326

Behn. R.
D. P. 95901 120

Bentley et Burgoyne.
E. P. 7809^{97} 329

Bindschedler.
D. P. 96108 120
96930 245

Bishop et Passmore.
E. P. 26078^{96} 38

Blanck.
D. P. 95268 79

Bloede V. G.
A. P. 583298 41
593192 122

Blum.
E. P. 12871^{97} 325

Boehringer Sohne.
B. F. 267356 86
267357 86
267358 86
267925 86
275454 397
276278 397
D. P. 95062 78
95828 249
96363 165
96600 121
96854 243
96925 243
96926 243
96927 243
E. P. 656^{97} 37
2472^{97} 83
3957^{97} 83
4736^{97} 325
5949^{97} 325
7341^{97} 173
8915^{97} 324
18494^{97} 476
23004^{97} 476
23005^{97} 476

Bonbon.
B. F. 269138 88

Boninger M. p. Sandoz.
A. P. 591616 122

Bost.
B. F. 272306 331

Bouchard et Gueny.
B. F. 272061 204

Bremer.
E. P. 12712 325

Bretschneider.
D. P. 97687 175

Brissonnet. J.
E. P. 25945^{97} 123

Bromhead.
E. P. 7740^{98} 476

Bulow p. Badische.
A. P. 590088 85

Bunz et Philippe.
B. F. 271664 205

Bucher.
B. F. 273792 335
E. P. 75^{98} 326

By.
E. P. 18478^{97} 476

Cabiati.
E. P. 22450^{97} 480

Campell. J. E.
E. P. 3592^{97} 123

Cassella.
D. P. 95066 41
95190 76
95415 76
95668 77
95757 77
95998 120
96989 120
97284 245
97933 318
99227 473
E. P. 29828^{96} 28
733^{97} 173
5122^{97} 175
15353^{97} 325
24938^{97} 480

Cerych.
D. P. 95187 79

Chalburn et Ashcroft.
E. P. 30438^{97} 331

Chemische Fabrik Griesheim.
D. P. 97013 244
E. P. 2480^{98} 249

Chem. fab. v. Heyden.
B. F. 272135 198
E. P. 24793^{97} 476

Cholet.
B. F. 272186 204

Claus et Rée.
D. P. 97736 317

Claus, Rée et Marchlewski.
E. P. 4369^{97} 173
15377 326
20333^{97} 476

Clayton Aniline Cy.
273018 334
273037 334
272384 334
275967 398
276007 398

Cobenzl p. Meister.
A. P. 588397 85

Cohen.
B. F. 268902 125
E. P. 13214^{97} 325

Collot.
B. F. 271934 203

Comp. Par.
B. F. 268558 126
268558 add. 200
268558 add. 335
269001 127
270387 201
272726 332
273423 332
273523 335
275927 397
275993 398
276555 399
D. P. 98432 320

Courbet et de la Barge de Certeau.
B. F. 271725 206

Crepet et Ratiguier.
D. P. 98157 474
B. F. 267110 add. 128

Crépy.
E. P. 9056^{97} 328

Crossley et Sons.
E. P. 12632^{97} 330

Cunliffe.
E. P. 6959^{97} 329

Dahl.
D. P. 95758 77

David.
B. F. 270437 205
271509 205

Davis.
E. P. 12534 324

De la Commune.
B. F. 272113 203

De la Harpe p. L. Durand Huguenin.
A. P. 585934 41

Delbeke.
B. F. 271875 205

Delescluze.
E. P. 27270^{97} 395

Delharpe.
B. F. 271550 205

Dosne.
B. F. 271720 205
D. P. 95482 249
96017 248
E. P. 9804^{97} 481
19817^{97} 397

Dreher p. Boehringer Sohne.
A. P. 590036 123

Durand et Huguenin.
B. F. 275798 398
E. P. 6055 327
15210^{97} 476

Durkopf E. H. C.
E. P. 6686^{97} 83
6790^{97} 324

Duverger et Germain.
B. F. 268336 128

Eberlen.
B. F. 269322 87

Einhorn.
D. P. 97333 243
97334 243
97335 243

Elbers.
B. F. 274053 335

Erdmann.
D. P. 98431 320

Esop.
B. F. 272991 336

Eyles, Rapelye, Applegate.
E. P. 30242 324

Feld.
E. P. 13519 324

Feer. A.
A. P. 852583 40

Fischer E. p. Boehringer Sohne.
A. P. 588327 85
588412 85

Flamand.
B. F. 265901 add. 397

Flatteau et Labbé.
B. F. 272840 332
272840 add. 332

Floquet et Bonnet.
B. F. 268251 add. 127

Frankt et A. N. Caro.
A. P. 590217 122

Fratini.
E. P. 29225 231

Frerichs. J. W. A.
A. P. 586551 41

Frentz.
E. P. 27049^{97} 480

Friedländer et Blumenfeld.
D. P. 96565 166

Fritzsche et Cie.
B. F. 260319 add. 397

Fuschs.
D. P. 96492 166
96493 167

Garroway. W.
A. P. 590143 122

Gassmann.
E. P. 9392^{97} 250
24644^{97} 478

Gassmann et Ruch.
B. F. 271157 126
B. F. 273135 332
D. P. 97212 246

Gatty et Cie.
E. P. 7041^{97} 175

Gaydet et fils.
B. F. 270175 201
270704 202

Gebhardt.
E. P. 9560 329

Geechwind.
B. F. 269209 125

Geigy.
B. F. 250697 125
269466 127
269466 add. 334
270151 198
270151 add. 333
E. P. 18990^{97} 479
19498^{97} 478
20278^{97} 477
D. P. 97334 318

Gerber
B. F. 270663 199

Gernhardt.
D. P. 95826 169

Gevaert.
B. F. 269304 87
E. P. 18180^{97} 480

Giesler.
E. P. 2198 330

Giesler et Dabert.
B. F. 268242 128, 431
E. P. 16957^{97} 330

Goldberg. Stepermann, Flemming.
E. P. 16199^{98} 480

Goldschmidt.
B. F. 272084 198
D. P. 97164 243
97103 243

Green, Wahl et Clayton C°.
E. P. 5251^{97} 82
21399^{97} 479
21553^{97} 479
21825^{97} 479

J. Grossmann.
E. P. 13215^{97} 84

Hadfield. W. et H. et J. Summer.
E. P. 29645^{96} 175

Hauf.
E. P. 10810^{97} 37

Herberg et Hansmann p. Actiengesellschaft.
A. P. 583439 40

Henkel.
E. P. 9730 324

Hennebutte.
B. F. 259968 198

Heibling.
B. F. 275274 397

Heilmann et Cie.
E. P. 18487^{97} 480

Heymann. B. p. Bayer.
A. P. 592608 122

Hurtzel et Kuhlmann.
E. P. 22870^{97} 174

Hirsch.
E. P. 4302 330

Hollken et Cie.
B. F. 276612 399

Horton. J. et W. et C. Heat et W. Tweedale.
D. P. 97692 473

Hunt.
E. P. 3616 252

Hunt et Watson.
E. P. 29066^{96} 170

Hurter et United Alkali C°.
E. P. 28764^{96} 169

Hock.
D. P. 95186 79

Hæpfner.
B. F. 271193 198

Hoffmann, La Roche Cie.
E. P. 29446^{96} 37
1393^{97} 250
14376^{97} 250

Horack.
E. P. 25433 330

Homberg.
D. P. 98092 319

Howard.
E. P. 1762 97 172
Ind. Chim. Bâle.
B. F. 273967 333
274751 add. 397
276253 395
E. P. 12679 98 478
7659 98 476
Ingham.
E. P. 1629 97 38
Illgen.
D. P. 95357 248
Jackson et White.
E. P. 8258 397
Jackson et Hornby.
E. P. 1268 97 85
Jacob.
E. P. 23499 97 253
Jaycnburg.
B F. 268998 87
Jenny.
D. P. 98602 320
Jouvène.
B. F. 272207 198
Kalle.
B. F. 275705 399
D. P. 95184 78
95339 39
95289 118
96669 167
96762 244
96851 244
96852 243
97012 243
97710 317
99164 472
E. P. 7233 97 172
8235 97 326
Kauffmann.
D. P. 98704 319
Kay et Thornliebank.
E. P. 6112 251
Kellner. C.
A. P. 590548 122
Kehrmann.
D. P. 96859 245
Kinzelberger et C°.
D. P. 95205 79
96361 81
96104 119
Kipling. W. C. et E. Arnold.
B. F. 269092 88
Kleinewefers Sohne J.
B. F. 265164 add. 128
D. P. 93959 80
E. P. 7093 97 124
Knoll et C°.
E. P. 11344 97 325
18178 97 476
Knop A.
E. P. 4747 97 123
Knorr.
D. P. 95854 120
Kœchlin.
E. P. 15587 97
Kœnig. C.
E. P. 9011 97 176
Kosmann.
B. F. 273322 335
D. P. 97525 319
Köster p. E. Avellis.
A. P. 591769 123
Krische W. et A. Spitteler.
E. P. 24742 97 83
Kullmann et Happ.
E. P. 8994 250
Kreffing.
E. P. 12275 97 476
12277 97 476
Lance et Bourgade.
E. P. 26326 97 476
Lang et Cie.
B. F. 273064 335
Lange.
D. P. 97098 244
Levinstein.
D. P. 97875 472
E. P. 19904 97 479
Linkmeyer.
D. P. 97343 474
Lutze.
B. F. 271280 198
E. P. 22136 97 83
Leconte.
B. F. 267338 125
Lecomte et Deprès.
B. F. 270029 128
270030 205
Lederer. L.
E. P. 17693 97 37
Lennox.
E. P. 5483 323
Leonhardt (Farbwerk Muhlheim).
D. P. 95624 77
96107 121
96929 246
E. P. 7213 97 173
Lepetit, Dollfus et Ganser.
B. F. 265693 127
Leven.
D. P. 94518 80
E. P. 27409 96 40
Levinstein.
D. P. 97101 244
E. P. 18376 394
19904 479
Lowe.
B. F. 210246 88
E. P. 17397 97
Luppe et Heilbronner.
B. F. 269427 125
Mac Gougan J. et A.
B. F. 271890 198
E. P. 7715 97 324
Mac Phaile.
E. P. 11448 330
Mane.
D. P. 95235 248
Man. Lyon.
B. F. 268262 86
272620 333
273734 333
273830 332
D. P. 94238 76
Majert et Ebers.
D. P. 95338 79
Marchlewski, Wilson et Stewart.
B. F. 270719 201
Marot et Bonnet.
B. F. 271703 201
275169 399
Masson et Tillière.
B. F. 269302 86
E. P. 10361 97 323
Mayert W.
A. P. 585584 40
586584 85
Mathonet (A. et E.).
D. P. 97801 475
Mines de Yanli.
B. F. 270552 201
Meister, Lucius (Farbwerke Höchst).
D. P. 95718 168
95719 168
95738 76
95530 76
95856 77
95827 121
95942 249
96057 121
96227 119
96230 168
96430 167
96496 167
96853 244
97011 243
97096 169
97242 243
97244 245
97282 245
97332 243
97847 317
97688 317
97948 317
97638 318
97640 318
98073 319
98075 318
98601 321
99127 472
99574 473
E. P. 29832 96 40
1320 97 37
1592 97 38
2556 97 82
5119 97 84
5259 97 175
7329 97 173
8383 97 173
9268 97 325
10784 97 250
11313 97 328
11513 97 325
11917 97 250
12179 97 250
13104 97 328
15890 97 325
16483 97 327
17328 97 326
20126 97 480
21451 97 477
22242 97 478
6057 98 476
Merling. G.
A. P. 591484 122
Morse. J. H.
A. P. 591675 122
Mommer et Cie.
D. P. 95904 246
Monnet (Soc. chim. usines du Rhône).
B. F. 268607 125
269127 125
271986 198
D. P. 97099 244
95965 119
97241 244
E. P. 8175 97 174
10183 249
18017 97 479
19785 97 479
Moorhouse W. J. et H.
E. P. 26816 96 84
Muller. O. p. Bindschedler.
A. P. 584119 41
Nœtzel.
D. P. 99545 471
Nuendorf.
D. P. 95063 164
Oakes.
B. F. 276689 399
O'Brien et Shearer.
E. P. 2960 97 254
Otto.
B. F. 267881 86
E. P. 14917 97 325
Parragei.
B. F. 272031 198
Pauly.
D. P. 98642 474
Piéper.
D. P. 94492 79
Pinel. A.
B. F. 269380 128
Poirrier (Soc. mat. col. St-Denis).
B. F. 268172 87
— 334
D. P. 97210 245
E. P. 18602 97 327
19997 97 326
Popé. A.
E. P. 22416 97 176
Porter Dreaper Harry et Knechone Tompkins.
E. P. 17901 97 481
Portheim. E. von.
A. P. 586865 86
Prévost. E.
B. F. 268742 88
Prud'homme.
B. F. 268686 126
E. P. 16713 327
Rad.
D. P. 96658 166
Read Holliday, Turner et Dean.
E. P. 13999 325
Reddaway.
E. P. 15291 397
Reich.
D. P. 96226 244
Remy.
B. F. 269012 87
D. P. 95667 167
99126 473
Rescht.
B. F. 271272 202
Richard.
B. F. 272493 336
272727 336
E. P. 27750
Rickmann.
D. P. 96196 165
Riedel.
E. P. 11596 249
Riegel Rose.
E. P. 2287 98 476
Renard Frères.
B. F. 268531 128
Rohrmann et Nieden fur.
E. P. 29746 323
Rolffs et Cie.
D. P. 27686 249
Roosen P. p. R. Kœpp.
A. P. 584707 40
Rosenberg et Kreche p. Kalle.
A. P. 587757 35
588180 35
588181 35
588182 35
588183 35
Rosenberg.
D. P. 96105 166
Rosenblum, Rideal et Commercial Ozone Syndicate.
E. P. 12274 324
Rynoch et C° Ld et Cocking.
E. P. 28890 96 123
28891 96 124
Sackville et Swalow.
E. P. 796 251
Sanderson T. C.
E. P. 6324 97 172
Sandoz.
B. F. 275733 398
D. P. 96402 168
E. P. 4763 97 83
Sanford.
E. P. 12450 97 325
Savage.
E. P. 9099 324
Schaeffer G. L.
E. P. 8227 97 37
Schaeffer H.
A. P. 592022 12
Schneider.
D. P. 98438 472
E. P. 19634 97 477
Schering.
D. P. 97501 244
E. P. 11228 325
17915 97 476
Schuwer-Lauth et Cie.
D. P. 95900 249

Schiefner.
B. F. 271097 205
Schlaepfer. Wenner.
D. P. 98796 319
Schmid.
E. P. 10535[97] 476
Schmidt.
B. F. 270499 202
F. P. 4853[97] 395
Schmidt. E. et O. Ernst p. Meister.
A. P. 582958 40
582959 40
Schmidt. J. et K. Jedlicka p. Ind. chim.
A. P. 583634 40
Schneider.
B. F. 270996 197
Schreurs François.
A. P. 592834 122
Seidel.
B. F. 270069 128
Sill.
E. P. 10509[97] 324
Skaglund.
E. P. 22816[97] 323
Slater.
E. P. 19078[97] 480
Smith.
E. P. 19247[97] 480
Soc. An. de mat. tan. et prod. chim.
B. F. 267991 87
Soc. Anon. de Roubaix.
B. F. 272925 335
Soc. Neue Augsburger Kattunfabrik.
E. P. 6498[97] 175
Soc. Ed. Gesslersche Erben.
D. P. 94882 247
Spindler et Göhring.
B. F. 273111 335
E. P. 28115[97] 175
Sprunger.
B. F. 272288 198
Stevens p. The Celluloid C°.
A. P. 589870 122
Stetcher H. et C. A. S.
E. P. 13965[98] 476
Stokes Trolloyet Maye
A. P. 590245 123
Stockhausen J.
E. P. 24868[97] 124
Strecker O. et H.
E. P. 26923 324
Sutherland et Mc Laren.
E. P. 28613[96] 85
Tabary.
B. F. 269625 128
Taylor.
E. P. 25042[97] 480
Thanher.
D. P. 95853 119
Thann et Mulhouse.
B. F. 272852 332
271908 198
That.
B. F. 269700 128
The Alexander Smith et Sons Carpet C°.
E. P. 19206[97] 330
19207[97] 330
26667[97] 330
Tiemann.
B. F. 229683 add. 397
Thies.
D. P. 95701 319
Thomas et Prévost.
D. P. 97664 246
E. P. 9517[97] 328
14201[97] 394
Turner et C°. Schidrowitz et O. Rosenheim.
E. P. 4657[97] 123
Ungnad.
D. P. 98968 475
Valentiner.
E. P. 5456[97] 325
D. P. 96153 119
Vanoutryve.
B. F. 268381 88
269550 128
Verley.
E. P. 14613[97] 476
Vidal.
B. F. 264867 add. 399
264900 add. 399
272600 334
275862 397
275863 397
D. P. 95755 79
E. P. 5535[97] 174
5689[97] 174
5690[97] 173
5691[97] 123
5697[97] 325
6694[97] 173
6913[97] 326
9215[97] 323
14132[97] 328
Ville.
A. P. 589766 85
591309 85
Vincent.
E. P. 272613 198
Viscose. Syndicat.
B. F. 271145 128
Voland.
B. F. 271350 204
271353 204
Von Vrechom L. J.
E. P. 23886[96] 39
Wallach et C° et Schern.
E. P. 15916[97] 480
Wandel.
E. P. 24352 254
Watson W. E. Bentz.
E. P. 2620[97] 84
Webb Th. G.
E. P. 29884[96] 171
Weinberg p. Cassella.
A. P. 588202 86
Weiss J.
A. P. 586750 41
Wenck et Hoch.
B. F. 270367 206
Wendler.
E. P. 10933[97] 250
Willstäter R. p. E. Merck.
A. P. 585610 40
Wimpenny.
E. P. 9491[97] 330
Wollereck.
E. P. 3895[98] 395
Worsley et United Alkali Cy Ld.
E. P. 591[97] 37
Wyld et Cox.
E. P. 8335[97] 324
Wyser.
B. I. 272994 336
Wülfing.
B. I. 267841 86
Zdarck E.
E. P. 21878[97] 37
Zimmer et C°.
D. P. 96342 165
Zundel (Émile).
E. P. 29969[96] 38

C. — Par ordre de matières.

p.-**Acétaminophénoxylacétamide**. Prép. au moyen de l'ac. *p.*-nitrophénoxylacétique (*Fuschs*). D. P. 96493. 166.

p.-**Acétaminophénoxylacétamidehloral**. Prép. (*Fuschs*). D. P. 96493. 167.

Acridines. Prép. de diaminophenylacridines asymétriques et de leurs dérivés alcoyles (*Badische*). B. F. 267848; E. P. 14920[97]. 326.

Adénine. Fabric. de l'adénine et des adénines alcoylées (*Boehringer*). B. F. 271118, 198. — (Prép. d' (*Bœhringer*). D. P. 96627, 243; E. P. 23004[97]. 476.

Acétanilide. Procédé de prép. (*F. W. A. Frerichs*). A. P. 576551. 41.

Albumines. Prép. de mat. albumineuses solubles dans l'eau au moyen de graines (*Meister*). E. P. 11513[97]. 325. — Prép. de solutions albumineuses et d'albumines solubles au moyen d'ammoniaque (*Brenner*). E. P. 12712[97]. 325. — Prep. de prod. bologénés inférieurs des albumines par l'action des alcalis sur les composés perhalogénés (*Blum*). E. P. 13871[97]. 325. — Proc. pour la prod. d'albumines et de peptones iodées (*Bromhead*). E. P. 7740[98]. 475.

Alcalis. Procédé de prép. d'hydrates et d'autres sels alcalins (*C. Kellner*). A. P. 590548. 122. — Perf. à la prep. de NaOH et de KOH au moyen des carbonates (*Worsley et United Alkali Cy Ld*). E. P. 591[97]. 37.

Alcool. Perf. à la prépar. de l'alcool éthylique (*E. Zdarck*). E. P. 21878[97]. 37.

Aldéhydes. Prép. d'aldéhydes aromatiques (*Bayer*). B. F. 268168. 86; E. P. 13709[97]. 325; 19204[98]. 475. — Nouveau procédé pour la prép. d'aldéhydes aromatiques (*Bayer*). B. F. 270334. 198. — Perf. dans la fabric. d'aldéhydes aromatiques (*Cohen*). B. F. 268902. 125; E. P. 13314. 325. — Prép. des aldéhydes aromatiques (*Monnet*). B. F. 266258. 397.

— **benzoïque (Aminosulfo)**. Prép. d'un *p.*-diméthylaminobenzaldehydesulfonique (*Kalle*). D. P. 95859. 118.

— — **Carboxylée**. Prép. d'aldéhyde benzoïque orthocarboxylée et prod. intermédiaires (*Monnet*). E. P. 10183. 249.

— — **Nitro**. Prép. d'*o*- et de *p*.-nitrobenzaldehyde (*C° Par.*). B. F. 273423. 332. — Proc. de précipitation d'*o*.- et *p*. nitrobenzaldehyde sous forme de dérives benzylidènes, de solutions aqueuses des sels d'*o*.-et *p*.-nitrobenzylidènanilinsulfo (*Meister*). D. P. 97948. 317.

— — **nitrosulfo**. Prép. de *p*.-nitro-*o*.-sulfobenzaldehyde et de mat. col. dérivées (*Clayton Aniline*). B. F. 275967. 398; E. P. 21825[97]. 479. — Prép. de *p*.-nitro-*o*.-sulfobenzaldéhyde et de mat. col. dérivées (*Levinstein*). E. P. 19904[98]. 478.

— — **oxy-**. Fabric de *m*.-oxybenzaldehyde-*o*.-sulfonique (*Cie Par.*). B. F. 272796. 332.

— **cinnamique**. Proc. de prep. de l'aldéhyde cinnamique (*F. Ach p. Boerhinger*). A. P. 581053. 40.

— **formique**. Proc. et appareil pour les productions de gaz formaldéhyde (*Parrager*). B. F. 272331. 198. — Prép. d'une base cristallisée fondant à 216° par condensation de la formaldehyde avec la tolidine (*Kinzelberger*). D. P. 96104. 119. — Prép. d'un desinfectant inodore au moyen de l'urée et de la formaldehyde (*Goldschmidt*). D. P. 97164. 243. — Proc. de prép. de nouveaux composés d'aldéhyde formique avec les sucres (*Appermann et Gadd*). E. P. 6653[97]. 173.

— **naphtalènesulfo**. Prép. d'ac. oxynaphtaldéhydesulfoniques (*Geigy*). D. P. 97934. 318; E. P. 19409[97]. 479.

Aldéhydphtalique (Ac. o.-). Prép. d'ac. *o*. aldehydphtalique (*Monnet*). D. P. 97511. 244.

Alizarine. Proc. de teinture en bleu par l'alizarine et les bleus diaminogènes (*Genaert*). B. F. 269364. 87. — Prép. d'alizarine en blocs (*Badische*). E. P. 21398[97]. 174 — Prép. d'ac. sulfoniques de color. amines de l'alizarine (*Bayer*). D. P. 97637, add. à D. P. 72204. 318

— Proc. de teinture en bleu par l'alizarine et les bleus diaminogènes [*Geraert*], E. P. 18188^{97}, 480; B. F. 269304, 87.

Amino-oxy-combinaison. Prép. au moyen de corps nitrés [*Meister*], D. P. 96853, 241.

Ammoniaque (nitrate). Proc. de séparation et de purification du nitrate d'ammoniaque [*Lennox*], E. P. 5483, 323.

Anisidine. Prép. de *p.*- et de *m.*-nitroanisidine et mat. col. dérivées [*Thann et Mulhouse*], B. F. 271908, 198.

Anisolines. Perf. à la prépar. des éthers des rhodamines ou anisoli es [*Monnet*], E. P. 8175^{97}, 171.

Anthracène. Fabrication de nouvelles mat. color. [Cie *Par.*], B. F. 270387, 201. — Prép. de mat. color. azotées vertes de la série de l'anthracène [*Bayer*], D. P. 95547, 78; 98011, 318. — Prép. de colorants violets et bleus solubles dans l'eau de la série de l'anthracène [*Badische*], D. P. 96059, 121. — Product. de color. de la série de l'anthracène [*Bayer*], E. P. 19629^{97}, 479. — Perf. à la product. de mat. color. bleues pour mordants [*Badische*], E. P. 19629^{97}, 84.

Anthrachrysone. Préparation de color. pour mordants dérivés du dinitrodibromanthrachrysone [*Meister*], D. P. 97282, 245.

Anthraflavine. Fabrication des mat. color. tirant sur mordant et solubles dans l'eau dérivant des anthraflaviniques et isoanthraflaviniques [Cie *Par.*], B. F. 275993, 398.

Anthranilique. Perfectionnement à la prép. de l'ac. acétylanthranilique par oxydation de l'acét.-*o.*-toluidine avec du permanganate en présence de sulfate de magnésium [*Badische*], E. P. 6475^{97}, 123.

Anthraquinone. Préparation de mat. color. bleues tirant sur mordant au moyen de dinitroanthraquinone [*Badische*], B. F. 269849, 127; E. P. 16495^{97}, 327. — Prép. de colorants bleus pour mordants dérivés de la dinitroanthraquinone [*Bayer*], D. P. 96197, 121. — Transform. d'aminoanthraquinones en oxy-anthraquinones [*Meister*], D. P. 97688, 317. — Mat. color. noires de la série de l'anthraquinone teignant le coton directement en bain froid [*Badische*], E. P. 19189^{97}, 327. — Fabric. de mat. color. teignant les fibres animales [*Badische*], E. P. 16496^{97}, 327. — Prép. de mat. color. dérivées de l'anthraquinone [*Bayer*], E. P. 20649^{97}, 478.

Anthrarufine. Préparation d'ac. diaminoanthrarufinedisulfo [*Bayer*], D. P. 96364, 167. — Prép. d'anthrarufine [*Bayer*], D. P. 97674, add. à D. P. 96855, 317. — Prép. de nouv. color. bleus. *p.*-diaminoanthrarufine et chrysazine sulfonées [*Bayer*], E. P. 12014^{97}, 327.

Antipyrine. Prép. de *p.*-aminoantipyrine [*Meister*], D. P. 97332, 243.

Antiseptiques. Prép. d'un composé antiseptique formé de pyrogallol et d'oxyiodure de bismuth [*Hoffmann, La Roche et Cie*], E. P. 13993^{97}, 250. — Prép. d'un composé antiseptique presque inodore d'iodoforme et d'albumine [*Knoll et Co*], E. P. 18178^{98}, 475.

Apprêt (Machines). Nouveau genre de métier d'apprêt (débouchage mécanique) [*Delharpe*], B. F. 271550, 205. — Perf. à la prép. des rouleaux employés pour le calandrage des tissus textiles ou autres substances [*Jackson et Hornby*], E. P. 12686^{97}, 85. — Appar. pour plisser ou gaufrer les étoffes [*Crepel et Raligniér*], D. P. 98157, 473; B. F. 267110, 128. — Perf. aux appareils à apprêter, étendre, mordancer, les tissus textiles [*M. Beck*], E. P. 5350^{97}, 254. — Appar. perf. pour rendre humides les tissus textiles, le papier, etc. [*Jackson et White*], E. P. 8058^{97}, 397. — Perf. à l'apprêt des tissus [*Baldurn*], E. P. 19250^{97}, 395. — Perf. aux dispositifs et appareils employés pour finir et traiter les tissus textiles [*Dosne*], E. P. 19817^{97}, 397. — Nouv. proc. d'application des apprêts sur les tissus [*Duverger et Germain*], B. F. 268336, 128. — Proc. de foulage, teinture et apprêts des lacets foulés [*Renard frères*], B. F. 268531, 128. — Perf. au proc. d'imperméabilisation de la soie et d'autres substances fibreuses [*W. C. Kipling et E. Arnold*], B. F. 269090, 88. — Proc. pour rendre les étoffes de tous genres capables de résister aux acides [*Esop*], B. F. 279991, 336. — Perf. au finissage des tissus [*Prichard*], E. P. 27750^{97}, 181.

Argent. Prép. de sels halogènes d'argent dits colloïdes solubles dans l'eau [*Chem. fab. v. Heyden*], B. F. 272135, 198. — Prod. pharmaceutique renfermant de l'argent [*Bayer*], E. P. 18478^{97}, 476.

Azines. Couleurs rouges aziniques [*B. Heymann p. Bayer*], A. P. 592608, 122. — Prép. d'une mat. color. azinique basique rouge [*Act. Gesel.*], D. P. 95189, 75. — Prép. de color. aziniques basiques rouges et violets [*Bayer*], D. P. 97594, 318. — Prép. d'un color. basique rouge naphtazonium [*Netzel*], D. P. 99545, 470.

Azoïques (couleurs). Fabrication de mat. color. allant du bleu au vert soluble dans l'eau [Cie *Par.*], B. F. 270584, 199. — Colorants se fixant sur mordants métalliques [*Gassmann et Ruch*], B. F. 271157, 126; E. P. 24647^{97}, 478. — Prod. de mat. col. azoïques dérivées de l'ac. **2. 3.** diazonaphtol **6** sulfonique [*Man. Lyon.*], B. F. 272620, 333. — Prép. d'une mat. color. azoïque bleue dérivée de l'aminonaphtol **1. 5** et du **1. 8** aminonaphtol-**2. 6** disulfo [*Cassella*], D. P. 95190, 76. — Prép. de colorants azoïques basiques [*Bayer*], D. P. 95546, 77. — Prép. de colorants azoïques au moyen du **2** éthylamino-**5**-naphtol-**7**-sulfo [*Leonhardt*], D. P. 95674, 77. — Prép. d'un colorant aminoazoïque dérivé de l'ac. aminonaphtolsulfo G [*Meister*], D. P. 97856, 77. — Prép. de colorants aminoazoïques au moyen du β-amino-naphtoldisulfo [*Meister*], D. P. 96430, 167. — Prép. de colorants aminoazoïques dérivés de l'aminonaphtolsulfo G [*Meister*], D. P. 96496, 167. — Prép. de color. directs au moyen de α_1-β_1-dioxy-β_1-naphtoïque-α_2-sulfonique [*Bindschedler*], D. P. 96930, 245. — Prép. de prod. intermédiaires renfermant deux groupes diazoïques susceptibles de se combiner [*Lange*], D. P. 97098, 244. — Prép. de colorants azoïques pour laine, au moyen d'aminonaphtol [*Cassella*], D. P. 97284, 245. — Prép. de colorants aminoazoïques dérivés de l'ac. aminonaphtolsulfo G [*Meister*], D. P. 98073, 319. — Prép. d'alcoylaminonaphtol disulfonique **1. 8. 3. 5.** et colorants azoïques dérivés [*Leonhardt*], E. P. 7213^{97}, 173. — Prép. de mat. color. monoazoïques bleues [*Bayer*], E. P. 8188^{97}, 173.

— (**couleurs dis-**). Couleurs disazoïques noires pour laine [*Bulow p. Badische*], A. P. 590088, 85. — Fabric. de mat. color. disazoïques primaires en partant de l'aminonaphtoldisulfo K [*Kalle*], B. F. 271070, 191. — Prod. de mat. color. disazoïques noires [*Actien. Gesell.*], B. F. 271609, 199. — Prod. de couleurs disazoïques teignant les mordants métalliques [*Actien. Gesell.*], B. F. 272199, 119. — Prép. de mat. color. disazoïques substantives mixtes dérivées du **1. 8.** aminonaphtol-**4**-sulfonique [*Act. Gesel.*], D. P. 95341, 76; 98960, 471. — Prép. de mat. color. disazoïques au moyen de la combinaison bisulfitique du nitroso-β-naphtol [*Dahl*], D. P. 95758, 77. — Prép. de color. substantifs disazoïques secondaires au moyen de la nitro-*m.*-phénylenediamine [*Bayer*], D. P. 97714, 319. — Prép. de mat. color. disazoïques primaires dérivées de l'ac. salicylique [*Cassella*], D. P. 95066, 41. — Prép. de colorants disazoïques secondaires dérivés du **1. 8**-naphtylaminemonosulfonique [*Bayer*], D. P. 96083, 120. — Prép. de mat. color. basiques disazoïques [*Meister*], D. P. 97244, 245. — Prép. de colorants disazoïques basiques dérivés des aminobenzylamines [*Meister*], D. P. 99127, 471. — Prép. de mat. color. pour laine au moyen du **1. 8** aminonaphtol **4. 6** disulfonique [*Kalle*], D. P. 99164, 471, 473. — Prép. de colorants disazoïques secondaires au moyen de l'ac. périchlornaphtol-**3. 6**-disulfo [*Cassella*], D. P. 99227, 473. — Prép. de colorants azoïques solubles dérivés des safranines [*Meister*], D. P. 96574, 173. — Prép. de mat. color. disazoïques noires pour laines [*Actien. Gesell.*], E. P. 24527^{97}, 478. — Prép. de mat. color. substantives disazoïques [*Sandoz*], E. P. 4703^{97}, 83. — Prép. de composés tétrazoazoïques et mat. color. dérivées [*Kullmann et Rapp*], E. P. 8994^{97}, 250.

— (**couleurs poly-**) Fabric. de nouveaux colorants polyazoïques [*Geigy*], B. F. 270151, 198; add. 333; E. P. 20278^{97}, 477. — Color. polyazoïques bruns teignant

le coton sans mordants [*Sandoz*], B. F. 275733, 398. — Prép. de colorants polyazoïques dérivés des amino-naphtolsulfoniques [*Cassella*], D. P. 95415, 76. — Prép. de mat. color. disazoïques basiques dérivées de bases amino-ammoniacales [*Meister*], D. P. 95530, 76. — Prép. de colorants polyazoïques dérivés du **1. 6**-aminonaphtol-**2-7**-disulfo [*Cassella*], D. P. 95988, 120. — Colorants polyazoïques du γ-aminonaphtol-sulfo [*Cassella*], D. P. 95989, 120. — Prép. de colorants polyazoïques [*Rémy*], D. P. 96667, 167. — Prép. de colorants polyazoïques au moyen de l'ac. *m.*-phénylène ou *m.*-tolylènoxamique [*Rémy*], D. P. 96126, 172. — Prép. de color. polyazoïques substantifs [*Schneider*], D. P. 98438, 472; E. P. 19631/96, 477. — Prép. de colorants polyazoïques dérivés du **1.-3**-naphtylènediamine-**6**-sulfo [*Kalle et Cie*], D. P. 96669, 167. — Prép. de nouveaux colorants polyazoïques au moyen des aminonaphtolsulfoniques H et G [*Claus, Rée et Marchlewski*], E. P. 13696/96, 173. — Prod. de nouv. mat. color. bleues polyazoïques [*Claus, Rée et Marchlewski*], E. P. 15377/96, 326.

— (**Couleurs tris-**). Mat. col. trisazoïques directes [*E. Schmidt et O. Ernst p. Meister*], A. P. 589958, 589959, 40. — Mat. col. trisazoïques noires [*J. Schmidt et K. Jedlicka p. Ind. chim.*], A. P. 583634, 40. — Prép. de mat. col. trisazoïques [*M. Boninger pour Sandoz*], A. P. 591616, 122. — Nouv. mat. col. trisazoïques teignant le coton sans mordant et donnant par développement sur la fibre des nuances bleues [*Ind. chim.*], B. F. 274751, add., 397; E. P. 7659/97, 476. — Prép. de mat. col. substantives trisazoïques [*Cassella*], D. P. 95757, 77. — Prép. de mat. col. trisazoïques directes [*Act. Gesell.*], D. P. 96767, 245.

— (**Couleurs pour coton**). Prép. de couleurs directes pour le coton au moyen des alcoyl-β₁-α₁-aminonaphtol-β₂-sulfonés [*Geigy*], B. F. 256697, add., 125. — Prod. de mat. col. azoïque teignant directement le coton [*Bayer*], B. F. 268465, 126; add., 126. — Prod. de nouv. mat. col. teignant le coton sans mordant [*Gerber*], B. F. 270663, 199. — Prod. d'un colorant noir direct pour coton [*Man. Lyon.*], B. F. 271909, 200. — Prod. de mat. col. jaunes tirant directement sur coton [*Bayer*], B. F. 275530, 397. — Prép. de col. directs pour coton [*Bayer*], D. P. 95768, 245. — Perf. à la prép. de mat. col. azoïques directes pour coton [*Kalle*], E. P. 8235/97, 326. — Prép. de coul. azoïques substantives [*Poirier*], E. P. 11997/97, 326; D. P. 97210, 245.

— (**Couleurs pour laine**). Mat. col. azoïque noire pour la laine [*Herberg et Hausmann p. Actien Gesellschaft*], A. P. 583439, 40. — Prep. de mat. col. bleue azoïque pour laine [*Bayer*], E. P. 10605/97, 250. — Perf. à la production de mat. col. pour laine [*Asworth et Burger*], E. P. 22677/97, 38; 23816/97, 38. — Prod. de teintures solides sur la fibre au moyen de colorants substantifs aminés et de diazoïques [*Cassella*], E. P. 5122/97, 175.

— (**Couleurs produites directement sur la fibre**). Procédé pour développer les colorants azoïques sur la fibre [*Weinberg p. Cassella*], A. P. 588203, 86. — Prép. sur la fibre d'un colorant azoïque noir au moyen du β-naphtol et de la diaminodiphénylamine [*Kinzelberger*], D. P. 95205, 79. — Prép. sur la fibre végétale des laques tanno-antimoniques solides de couleurs polyazoïques et safranines basiques [*Meister*], D. P. 95918, 168. — Fixation de colorants azoïques directs dans l'impression [*Gernhardt*], D. P. 95896, 169. — Proc. pour teindre les tissus à coul. variés, teints à l'état de filés au moyen de coul. azoïques développées sur la fibre [*P. Dosne*], D. P. 86017, 248. — Prod. sur la fibre d'une couleur azoïque rose en copulant la diazo-α₁-nitro-β₁-naphtylamine et le β-naphtol [*Meister Lucius et Brüning*], D. P. 96057, 121. — Prod. de colorants azoïques noir bleu sur la fibre [*Kinzelberger et Cie*], D. P. 96011, 81. Prod. de nouvelles mat. col. diazo sur la fibre de coton [*Badische*], E. P. 2871/97, 84. — Perf. à la production de mat. col. sur la fibre [*Bayer*], E. P. 29857/97, 84.

Baryum. Proc. et appareil pour la prép. d'oxyde et de carbonate de baryum [*Feld*], E. P. 13519, 324.

Beetlage. Perf. aux machines à beetler pour le finissage des tissus textiles [*Hunt*], E. P. 3616, 252.

Benzèines. Prép. de colorants rouges acides au moyen des *m.*-amino-phénols benzylés [*Badische*], B. F. 269821, 126.

Benzène (Chloro-nitro). Prép. d'o.-chloronitrobenzène au moyen d'un mélange d'o. et *p.*-nitrochlorobenzène [*Fabrique Griesheim*], D. P. 97013, 244; E. P. 2480, 249. — Prep. de mat. color. jaunes à rouge orange teignant le coton non mordancé [*Bayer*], E. P. 15479/97, 326.

Benzidine. Prép. de dérivés halogénés de la benzidine [*Levinstein*], D. P. 97101, add. à D. P. 94110, 244.

Benzoïne. Proc. pour la prépar. des mat. color. jaunes au moyen de la benzoïne [*Badische*], B. F. 268637, 127; D. P. 95739, 78; E. P. 14919/97, 328.

Benzoïque (Ac.). Prép. d'éthers de l'ac. *m.*-amino-*p.*-oxybenzoïque [*Einhorn*], D. P. 97333, 243; 97334, 243. — Prép. d'éthers de l'ac. *p.*-amino-*m.*-oxybenzoïque au moyen de l'ac. *p.*-nitro-*m.*-oxybenzoïque [*Einhorn*], D. P. 97335, 243. — Prép. d'éthers de l'ac. *m.*-oxy-*p.*-amiuobenzoïque [*Meister*], E. P. 12179, 250.

Benzylalcool (Amino). Prép. d'anhydro-*p.*-aminobenzylalcool [*Kalle et Cie*], D. P. 95184, 78; add. 96851, 244; add. 96852, 243; add. 97710, 317.

Benzylaniline. Prép. d'o. et *p.*-nitro-benzylanilines et homologues [*Meister*], D. P. 97847, 317; E. P. 15890, 325.

Bichromates alcalins. Fabric. électrolytique des bichromates alcalins [*Heibling*], B. F. 275274, 397.

Blanchiment. Blanchiment dans le vide par l'ac. sulfureux [*Floquet et Bonnet*], add. du 22 juill. 97, B. F. 263251, 127. — Système de blanchiment par réaction à l'état naissant et intermoléculaire au sein même de la matière à blanchir [*Tabary*], B. F. 269625, 128. — Procédé de blanchiment pour tissus végétaux par évaporation rapide de solutions alcalines sur le tissu [*Pieper*], D. P. 94492, 79. — Perf. à la méthode et aux appareils à blanchir et à laver les pièces de tissus [*W. et H. Hadfield et J. Summer*], E. P. 29645/96, 174. — Proc. perfectionné pour blanchir les tissus [*Cabiate*], F. P. 224507, 480. — Perf. au blanchiment du coton, du lin et d'autres matières textiles végétales [*Delescluze*], E. P. 27170/97, 395. — Prép. de solides renfermant des corps oxydants alcalins destinés au blanchiment du lin, etc. [*Frentz*], E. P. 20049/97, 480. — Perf. à la méthode et aux moyens employés pour blanchir les tissus textiles [*Hadfield et Summer*], E. P. 19260/97, 481.

Borax. Proc. de fabrication industrielle de borax [*Tillière et Masson*], B. F. 269302, 86; D. P. 95642; E. P. 10361/97, 323. — Proc. pour la préparation d'ac. borique et de borax [*Rickmann*], D. P. 96196, 165.

Borosulfurique (Ac.). Mordançage et teinture de la laine par l'emploi de l'ac. borosulfurique et de ses sels [*Eberle*], B. F. 269302, 87.

Brillantage. Brillantage de tous tissus [*Voland*], B. F. 271353, 204.

— **du coton** Voy. *Mercerisage*.

Caféine (Hydroxy). Perf. à la prépar. de l'hydroxycaféine par méthylation des ac. urique et **1.3** dimethylurique [*Boehringer Sohne*], E. P. 24729/97, 83.

Calfatine. Pâte-colle-enduit hydrofuge et imperméabilisatrice dénommée : « la Calfatine » [*Bunz et Philippe*], B. F. 271064, 205.

Campêche. Nouveau procédé d'oxydation de décoctions et extraits de bois de campêche et produits nouveaux qui en résultent [*Bucher*], B. F. 273792, 335; E. P. 7598, 326. — Proc. de teinture de noirs et bleus campêche sur le coton, le lin, la soie et le jute [*Ingham*], E. P. 16097, 38. — Perf. au traitement de la mat. color du campêche [*J. E. et C. S. Bedford*], E. P. 16439/97, 326.

Carbazol (Couleurs azoïques dérivées). Prod. de nuances solides brunes et noires à l'aide du β-naphtol et des tétrazo dérivés du carbazol [*Cie Parisienne des coul. d'aniline*], D. P. 98432, 320.

Caséine. Prép. de caséine ammoniaque [*W. Majert*], A. P. 586584, 85. — Obtention des sels d'ammonium de la caséine par l'action du carbonate d'ammonium ou

mélange de ses sels sur la caséine [*Wülfing*], B. F. 267841, 86. — Prép. alimentaires contenant de la caséine [*Schering*], E. P. 179159⁹⁷, 176. — Prép. de composés solubles de caséine et de métaux alcalins en l'absence d'eau [*Riegel, Rose*], E. P. 228797, 178.

Celluloïd. Traitement du celluloïd et autres matières analogues par une solution de sulfhydrate d'ammoniaque ou autres composés sulfurés pour rendre les objets fabriqués avec cette matière moins, peu ou point inflammables [*de Baudry d'Asson*], B. F. 268502, 86. — Proc. perfectionné et appareil pour recouvrir les articles avec une couche superficielle de celluloïd ou substance analogue [*A. Pope*], E. P. 224169⁷, 176.

Cellulose. Perf. aux machines à purifier la cellulose [*Christian Wandel*], E. P. 24352, 254.

— (**Nitro-**). Perf. au traitement de la nitrocellulose destinée à recouvrir les tissus [*Sutherland et Mc Laren*], E. P. 286139⁶, 85.

Cérium. Proc. de teinture à l'aide des sels du groupe du cérium [*Kosmann*], B. F. 273322, 335; D. P. 95525, 319.

Cétones. Prép. de cétones phénoliques [*R. Behn*], D. P. 95901, 120. — Fabric. de mat color. jaunes résistant au lavage et à la lumière, dérivées de β-cétonealdéhydes, β-dicétone, d'ac. β-cétoniques et d'éthers d'acides [*Cie Par.*], B. F. 269001, 127, E. P. 173289⁷, 326.

Chlore. Perf. à sa prép. [*Hunt et Watson*], E. P. 290696⁶, 170.

Codéine. Proc. de prép. [*Bayer*], D. P. 92789, 79. — Pharmaceutiques. Prép. de la codéine [*Bayer*], D. P. 96145, 120.

Coton en bobine. Mode d'installation pour le blanchiment et la teinture du coton filé et principalement du coton en bobine [*Reschl*], B. F. 271272, 202.

Cotonsoyeux (Voy. aussi *Mercerisage*). Proc. pour obtenir un lustre soyeux sur coton à l'aide d'une solution de cellulose nitrée [*Jenny*], D. P. 98602, 320. — Prod. d'effets soyeux locaux sur les tissus de coton et de lin au moyen d'impressions [*Meister*], E. P. 298329⁶, 40. — Perf. dans la prod. d'un lustre soyeux sur fibres végétales à l'aide d'une solut. de soie dans un alcali caustique [*E. Ungnad*], D. P. 98968, 474. — Perf. aux traitements du coton et autres fibres végétales [*Lowe*], E. P. 173979⁷, 481.

Courroies. Perf. au finissage des courroies tissées [*Reddaway*], E. P. 15291, 397.

Créosote. Prép. de phosphate de créosote [*J. Brissonnet*], E. P. 259459⁷, 123.

Cuir. Proc. de prép. du cuir pour la teinture [*E. Köster p. E. Avellis, Berlin*], A. P. 591769, 123.

Cyanures. Prép. de cyanures [*A. Frankt. N. Caro*], A. P. 590217, 122. — Fabric. de cyanures [*J. R. Moise, Paris*], A. P. 591675, 122. — Proc. pour la prép. de cyanures alcalins et autres prod. cyanés au moyen du phosphan [*Vidal*], E. P. 9215⁹⁷, 323. — Proc. économique de prép. de cyanures et dérivés [*Lance et Bourgade*], E. P. 263296⁸, 475.

Cyanure méthyl. Cyanure de méthyle [*Vincent*], B. F. 272613, 198.

Chlorate. Prép. de chlorate de sodium [*Davis*], E. P. 12534 [*Richard*], 324.

Chrysazine. Prép. de dinitrochrysazine [*Bayer*], D. P. 98339, 472.

Décatissage. Proc. perf. de décatissage [*Richard*], B. F. 272493, 336. — Système de décatissage-rame par vaporisation brusque résultant du contact de l'étoffe humide avec une table sèche et chaude [*Richard*], B. F. 272727, 336.

Dextrine. Économie considérable apportée à diverses industries pour la prép. et l'emploi d'une dextrine liquide obtenue sans acide en traitant la fécule ou autres matières amylacées sous pression de vapeur [*Leconte*], B. F. 267338, 125.

Diaminoéthényldiphénylamidine. Prép. [*Aubert et Taüber*], D. P. 95987, 119.

Diazoïques stables. Prép. de composés diazoïques stables [*A. Feer*], A. P. 852583, 40. — Prép. de sels diazoïques solides et stables [*Man. Lyon.*], B. F. 268962, 86; D. P. 99933, 318; E. P. 153539⁷, 325. — Fabric. des sels diazoïques stables [*Ruch. et Gusmann*], B. F. 271135, 332.

Diphénylméthane. Prép. et product. de dérivés du — et du diphényléthylène [*Green, Wahl et Clayton C°*], E. P. 5251⁹⁷, 82. — Prép. de bases de la série du diphénylméthane [*Kalle*], D. P. 96762, 244.

Dibenzyldisulfo. Proc. pour la prép. de l'ac. *p.*-dinitrodibenzyldisulfoné et de mat. color. dérivées du stilbène [*Geigy*], B. F. 269466, 127; B. F. 269466, add. 334; E. P. 189997⁷, 479. — Prép. de color. au moyen du *p.*-dinitrodibenzyldisulfo [*Green, Wahl et Clayton*], E. P. 215539⁸, 479.

Eau oxygénée. Prép. d'eau oxygénée au moyen d'ozone et appareil employé [*Rosenblum Rideal et Commercial Ozone Syndicate*], E. P. 12274, 324.

Enlevage. Proc. d'enlevage blanc et coloré sur rouge de paranitraniline ou autres colorants insolubles [*Meister Lucius et Brüning*], D. P. 95827, 169. — Proc. d'enlevages blancs ou colorés pour rouge de paranitraniline et autres color. semblables développés sur la fibre [*Schlaepfer, Wanner et Cie*], D. P. 98796, 319.

Essence de violette (Voy. aussi *Ionone*). Prép. de nouveaux parfums à odeur de violette [*Durand et Huguenin*], E. P. 15210⁹⁷, 475. — Prod. de parfums à odeur de violette [*Verley*], E. P. 146139⁸, 475.

Essoreuse. Système d'essoreuse centrifuge sécheuse [*De la Commune*], B. F. 272113, 203.

Eugénol (Iso). Fabric. de l'isoeugénol et de ses dérivés [*Boehringer*], B. F. 267357, 86.

Fer (Mordants). Fabric. du mordant de rouille et en général des sels de peroxyde de fer [*Geechwind*], B. F. 269209, 125. — Régénération du chlorure de fer des solutions de ce sel employé comme mordant [*Luppe et Heilbronner*], B. F. 269427, 125.

Fer (Oxyde). Prép. d'oxyde rouge de fer avec les liqueurs galvanoplastiques résiduelles contenant du chlorure de fer [*Sill*], E. P. 10509⁹⁷, 324.

Fer (Sulfate). Perf. à la méthode de prép. du sulfate ferrique [*Wild et Cox*], E. P. 8335⁹⁷, 324.

Fixage par la vapeur. Proc. pour obtenir un fixage vapeur régulier sur les pièces ou tissus imprimés [*Giesler et Dabert*], B. F. 268242, 128. — Fixage des couleurs par la vapeur [*Gaydet et fils*], B. F. 270175, 201. — Nouveau proc. de fixage par la vapeur et par l'air ou différents gaz [*Vve Gaydet et fils*], B. F. 270704, 202.

Flambage. Méthode perf. pour le flambage des tissus [*Emile Zundel*], E. P. 299696⁶, 38.

Fluorescéine. Prép. de mat. color. vertes tirant sur mordant au moyen de fluorescéines halogénées [*Badische*], E. P. 149219⁷, 326. — Prép. de color. pour mordants dérivés de fluorescéines substituées [*Meister*], D. P. 97640, add. à D. P. 86225, 318.

Fluorures. Prép. de combinaisons aromatiques fluorées dans le noyau [*Valentiner et Schwarz*], D. P. 96153, 119. — Prép. de fluorures au moyen de combin. fluosiliciques ou fluoboriques [*Reich*], D. P. 96226, 244.

Fourrures. Proc. pour teindre des fourrures, des poils, etc., au moyen de la *p.*-diaminodiphenylamine [*Erdmann*], D. P. 98431, add. à D. P. 92006, 320.

Gaïacol (Préparation) [*Kalle*], D. P. 95339, 79; E. P. 7233⁹⁷, 172. — Procédé pour la prép. des composés de gaïacol [*G. L. Schaeffer, U. S.*], E. P. 8227⁹⁷, 37. — Prép. d'ac. sulfoniques du gaïacol et de la creosote [*Hoffmann, La Roche et Cie*], E. P. 14376⁹⁷, 250. — Perfect. à la prod. du carbonate de gaïacol [*Chemische Fabrik von Heyden*], E. P. 27943⁹⁷, 478.

Gaufrage. Machine à gaufrer [*Kleinewefers*], D. P. 93959, 80.

Géraniol (Sépar. du) et du citronellol contenus dans les essences de rose, de géranium, de palmarosa, de citronelle et autres essences analogues [*Flateau et Labbé*], add. à B. F. 279840, 332; add. 332.

Glycérine. Procédé industriel, épuration des glycérines [*Hennebutte*], B. F. 259908, 198. — Purification de la glycérine brute en vue de son raffinage [*Jouvène*], B. F. 272207, 198.

Gossypol. Perf. dans la fabrication de teinture [*Marchlewski, Wilson et Stewart*], B. F. 270749, 201.

Guaéthol (Prép. de) [*Kalle*], D. P. 97012, 243.

Hexaméthylènetétramine. Prod. de nouv. prod. pharmaceutique, par l'action de l' — sur le tannin [*Bayer*], E. P. 10790 97, 325. — Perf. à la prép. de l' — et de ses dérivés avec le chloral, bromal et butylchloral [*L. Lederer*], E. P. 17693 97, 37.

Homotropine. Prép. [*Thänhen*], D. P. 95853, 119.

Hydroxylamine. Prép. de produits de condensation de dérivés aromatiques de l' — avec des aldéhydes [*Bayer et Cie*], D. P. 96564, 166.

Ichtyol. Prod. de composés de l' — *Knoll et Co*], E. P. 11344, 325.

Impressions (Machines). Appareil pour l'impression des tissus [*François Schreurs, Bruxelles*], A. P. 592834, 122. — Perf. aux machines pour l'impression du calicot [*Sackville et Swalow*], E. P. 7969 97, 251. — Perf. aux machines à imprimer les filés [*Crossley et Sons*], E. P. 12632 97, 330. — Perf. aux appareils à imprimer les filés [*The Alexander Smith et Sons Carpet Co*], E. P. 19206 97, 19207 97 et 20667 97, 330.

— **(Métalliques).** Perf. relatif à la fixation de pigments ou poudres métalliques dans l'impression des tissus textiles au moyen de gélatine et d'aldéhyde formique [*Kay et Thornlichank Co*], E. P. 6119, 251.

— **(Procédés).** Impressions sur fils [*Stokes, Tolley et Mage*], A. P. 590475, 123. — Perf. à l'impression des tissus et aux moyens employés [*Gaetano Fratini*], E. P. 29225 96, 251. — Perf. à l'impression des coul. basiques et phénoliques insolubles [*Gassmann*], E. P. 9392 97 250. — Proc. pour imiter les tissus damassés [*Gebhardt*], E. P. 9566 97, 329. — Perf. à l'impression des tissus sur les deux faces [*Giesler*], E. P. 2198 96, 330. — Proc. perf. pour imiter les tissus beiges et Vigoureux [*Hirsch*], E. P. 7302 98, 330. — Proc. de fabric. des dissolutions concentrées de mat. color. destinées à la prép. des coul. d'impression, contenant des col. basiques ou neutres [*Boehringer Sohne*], D. P. 95828, 249. — Proc. de fixation sur tissus de coul. opaques tigurant des brochés [*Scheurer, Lauth et Co*], D. P. 95900, 249. — Proc. pour imiter les tissus tissés en couleurs [*Dosne*], E. P. 9804 97, 481. — Perf. à la prod. de dessins colorés sur tissus [*Heilmann et Cie*], E. P. 18487 97, 480. — Prod. de tissus ornés [*Douglas*], E. P. 23268 97, 481. — Fixation de mat. color. insolubles sur les tissus textiles au moyen de l'aldéhyde formique [*Wallach et Co et Schœn*], E. P. 13916 97, 480.

Indigo. Production de teinture d'indigo sur les fibres végétales [*Badische*], B. F. 267627, 87; E. P. 12940, 395. — Production d'articles rongés sur fond indigo [*Badische*], B. F. 270440, 204. — Proc. d'impression et de teinture à l'indigo [*Elbers*], 274053, 335. — Prép. de l'indigo et de ses dérivés ainsi que de matières premières pour la prép. desdites substances [*Bayer*], B. F. 276190, 398. — Proc. de fabric. d'articles rongés sur fond indigo [*Badische*], D. P. 97593, 249. — Perfect. à la production d'enlevages colorés sur indigo [*W. Watson et E. Bentz*], E. P. 2620 97, 84. — Méthode perfectionnée pour l'emploi de l'indigo blanc dans l'impression [*J. Grossmann*], E. P. 13215 97, 84. — Production d'articles rongés sur fond indigo [*Badische*], E. P. 20210 97, 480.

Indulines. Prod. d'une mat. color. rouge basique [*Act. Gesel.*], B. F. 267451, 87. — Prép. de color. solubles genre indulines [*Gassmann et Buch*], D. P. 97212, 246.

Iodoforme. Prép. de prod. d'addit. d'iodoforme et de bases quaternaires sulfurées [*Bayer*], D. P. 97207, 243. — Prép. d'iodoforme stérile [*Schering*], E. P. 11228, 325.

Ionone. Nouveau corps dénommé pseudo-ionone et ses diverses transformations avec leur application industrielle, notamment en parfumerie [*Tiemann*], B. F. 229683, add., 397. — Prép. de l'essence de violette artificielle [*Fritzsche et Cie*], add. au B. F. 260319, 397.

Jute. Méthode pour améliorer la coul. de la fibre de jute [*Ch. O'Brien et J. Shearer*], E. P. 2960, 254.

Lactique (Ac.). Proc. de préparation de l'ac. lactique [*P. Roosen p. A. Kæpp*], A. P. 584707, 40.

Lactoforme. Procédé de prép. d'un nouveau produit dit « lactoforme » dérivé de la caséine et autres substances albumineuses [*W. Krische et A. Spitteler, Allemagne*], E. P. 24712 97, 83.

Laine. Proc. pour donner à la laine en flocons ainsi qu'aux tissus de laine, le brillant et le toucher de la soie en évitant tout feutrage [*Lecomte et Deprès*], B. F. 270029, 128. — Appareil de teinture des traits de la laine peignée [*Schmidt*], B. F. 270499, 202. — Procédé de chloruration de la laine [*Meister*], D. P. 95719, 168; E. P. 11917 97, 250. — Prod. sur la fibre de coul. grand teint pour laine [*Meister*], D. P. 75942, add. à D. P. 92361, 249. — Prép. d'un prod. destiné à la teinture de la laine, etc. [*Wendler*], E. P. 10933, 250. — Perf. aux machines pour laver et dégraisser la laine [*Smith*], E. P. 19477 97, 480.

Lavage. Appareil à savonner ou à laver les pièces de tissus imprimés [*Remy*], B. F. 269012, 87. — Perf. aux appareils à laver et nettoyer les doubliers dans l'impression du calicot [*Cunliffe*], E. P. 6959, 329. — Méthode pour faciliter le déplacement d'eau de tissus lavés tels que les doubliers d'impression [*Wimpenny*], E. P. 9491, 330. — Proc. perfectionné pour laver les tissus textiles [*Hirtzel et Kuhlmann*], E. P. 22870 97, 175. — Perf. aux machines à laver les doubliers [*Chatburn et Ashcroft*], E. P. 30438 97, 331.

Machines au large. Perf. dans les machines à traiter au large les tissus, le papier et toutes les matières se travaillant en nappes [*Dosne*], B. F. 271720, 205.

Maloniques (Ac.). — Prép. d'ac. aminomaloniques et de leurs éthers [*Blanck*], D. P. 95968, 79.

Matières colorantes produites directement sur la fibre (Voy. *Azoïques* et *Oxazines*).

— — **soufrées.** Proc. d'obtention de nouv. color. directs [*Vidal*], B. F. 264867, add. 399. — Mat. col. directes et leur fabr. [*Vidal*], B. F. 264900, add. 399. — Prép. de nouv. color. substantifs soufrés [*Vidal*], B. F. 272600, 334. — Prép. d'une mat. col. sulfurée brune [*Cassella*], E. P. 29828 96, 38. — Colorants soufrés [*Vidal*], E. P. 5690 97, 173. Prép. de nouveaux colorants directs [*Vidal*], E. P. 6694 97, 173. — Prép. de mat. col. soufrées [*Vidal*], E. P. 6913 97, 326. — Col. soufrés allant du brun au noir [*Meister*], E. P. 13104 97, 328. — Perf. à la prép. de mat. col. [*Vidal*], E. P. 14132 97, 328. — Prod. de colorants soufrés [*Bayer*], E. P. 17018 97, 394. — Prép. de dérivés aminés des purines [*Boehringer Sohne*], E. P. 18494 97, 475. — Fabric. de mat. color. directes pour coton par fusion des dinitranilines **1. 2. 4** et **1. 2. 8** avec du soufre et des sulfures alcalins [*Meister*], E. P. 20126 97, 479. B. F. 270135, 200. — Prép. de mat. col. par l'action du chlorure de soufre sur les aminophénols [*Cassella*], E. P. 24938 97, 479, B. F. 271388, 200. — Prép. de col. soufrés pour coton au moyen d'amino-acides [*Bayer*], D. P. 97541, 245.

Mercerisage. Proc. chimique pour obtenir des effets de crépon sur le coton et les autres fibres d'origine végétale au moyen du mercerisage [*J. Weiss*], A. P. 586750, 41. — Proc. de traitement des fibres en cellulose, telles que le coton et le lin [*Lowe*], B. F. 210246, 88. — Nouveau procédé et appareil pour merceriser le coton à l'etat d'écheveaux [*J. Kleinewefers Söhne*], B. F. 265164, add. du 14 août 97, 128. — Proc. permettant de donner aux fibres végétales soit en tissus, soit en écheveaux ou sous toutes autres formes, l'aspect brillant de la soie par vaporisation [*Sie Vanoutryve et Co*], B. F. 268381, 88. — Système de machines applicable au mercerisage de fils [*E. Prévost*], B. F. 268742, 88. — Nouveau procédé de mercerisage [*Bonbon*], B. F. 269138, 88. — Proc. chimique de mercerisage des fibres textiles sans rétraction [*A. Pinel*], B. F. 269380, 128. — Emploi d'une solution alcoolique de soude additionnée de résine pour empêcher le retrait du tissu mercerisé [*Vanoutryve*], B. F. 269550, 128. — Procédé permettant de donner au coton l'aspect brillant de la soie [*Thate*], B. F. 269700, 128. — Disposition pour merceriser un tissu coton en large et obtenir le brillant de la soie

[*Lecomte et Deprès*], B. F. 270034, 205. — Perf. aux proc. de prod. de l'aspect brillant de mat. textiles végétales et sous toutes leurs formes, par le mercerisage avec ou sans tension [*David*], B. F. 270437, 205. — Mercerisation des fils de fibres végétales [*Schiefauer*], B. F. 271097, 205. — Application de vide aux machines et appareils employés pour l'obtention du brillantage des mat. textiles végétales en tous états, par le mercerisage avec tension [*David*], B. F. 271509, 205. — Proc. pour mercériser la fibre végétale [*Bayer*], B. F. 272429, 335. — Appareil pour mercériser les fils [*Wyser*], B. F. 272994, 336. — Nouveau procédé pour la teinture et le mercerisage simultanés du coton [*Bayer*], E. P. 557397, 124. — Proc. et appareil pour mercériser le coton en écheveaux au moyen de la force centrifuge [*Kleineweffers*], E. P. 709387, 124. — Perf. au procédé de mercerisage des fibres végétales sous la forme de fils, cordes, filés, etc., et appareils employés [*Thomas et Prévost*], E. P. 1420197, 394. — Perf. aux appareils pour le mercerisage des fibres végétales sous tension [*Crépy*], E. P. 905697, 328. — Perf. aux procédés de mercerisage des fibres ou tissus textiles [*Thomas et Prévost*], E. P. 951797, 328. — Méthode perf. pour le mercerisage des filés de coton [*Meister*], E. P. 1078497, 250. — Perf. au mercerisage des tissus végétaux [*Meister*], E. P. 1131597, 328. — Proc. pour obtenir des effets de moiré sur tissus par mercerisation [*Dosne*], D. P. 95482, 249. — Proc. pour mercériser et pour laver les objets de bonneterie : bas, chaussettes, etc. [*Mommer et Cie*], D. P. 95094, 246. — Proc. pour mercériser la fibre végétale à l'état tendu [*Thomas et Prévost*], D. P. 97964, add. à 85564, 246. — Perf. relatif à la mercerisation du coton à l'aide des alcalis caustiques [*Meister*], D. P. 98601, 321.

Mordançage. — Proc. de mordançage des mat. fibreuses pour la teinture [*Seidel*], B. F. 270069, 128. — Proc. de mordançage des fibres animales [*Amend*], B. F. 273487 et 273488, 335. — Proc. perf. pour soumettre les fibres ou tissus à un mordant [*Oakes*], B. F. 276089, 399. — Prod. de nuances bleu foncé grand teint sur mordant mixte de chrome et de fer [*Ruffs et Cie*], D. P. 97686, 249. — Proc. de mordançage au chrome et de teinture des fibres animales [*O.-P. Amend*], E. P. 300389⁹⁷, 175.

Morpholines. — Prép. au moyen des dioxéthylamines [*Dr Knorr*], D. P. 95854, 120. — Prép. de méthylphénomorpholine [*Meister*], D. P. 97242, 243.

Muse artificiel. — Perf. dans la prép. [*Thann et Mulhouse*], B. F. 272852, 332. — Prod. d'un parfum à odeur de musc [*Schmid*], E. P. 105335⁹⁷, 476.

Naphtacétol. — Prép. d'acétylamino-naphtol (naphacétol) disulfonique et mat. col. dérivées [*Ind. chim.*], E. P. 126790⁹⁷, 478.

Naphtalène (Nitro). — Prép. du **1.3** binitronaphtalène (γ) [*Meister*], D. P. 96227, 119.

Naphtazarine. — Prép. de nouvelles mat. col. noires, dérivées de la naphtazarine [*Badische*], B. F. 270373, 200; E. P. 21097⁹⁷, 479.

Naphtoquinone. — Transformation des dérivés de la β-naphtoquinone en dérivés de l'α-naphtoquinone [*Actien Geset.*], B. F. 272241, 332; E. P. 266759⁹⁷, 476. — Prod. de coul. avec les dérivés de la β-oxy-α-naphtoquinone et d'hydrazines [*Ind. chim.*], B. F. 273967, 333.

Naphtylamine. — Prod. de dinitro et de diamino-phénylnaphtylamine sulfo et phényl-aminonaphtol sulfo [*Manuf. Lyon.*], B. F. 273734, 333. — Prép. d'α-naphtylamine sous une forme stable et facilement diazotable [*Meister*], E. P. 13209⁷, 37. — Prép. de naphtylamines chlorées et mat. col. dérivées [*Read Holliday, Turner et Dean*], E. P. 13999⁹⁷, 325.

Naphtylène diamine. — Prép. de ses ac. sulfoniques et mat. col. dérivées [*Rosenberg et Kreeke p. Kalle*], A. P. 587757, 588180, 588181, 588182, 588183, 85.

Nickel (Sulfate). (Perf. à la prod. du [*Savage*], E. P. 9999⁹⁷, 324.

Nitrique (Ac.). — Appareil servant à la fabr. de l'ac. nitrique [*Bool*], B. F. 272306, 331. — Proc. et appareil pour préparer l'ac. nitrique avec les composés oxygénés inférieurs de l'azote [*Bohrmann et Niedenfuhr*], E. P. 297697, 324. — Perf. à la condensation de l'ac. nitrique [*Skogland*], E. P. 22816⁹⁷, 323.

Nitrites. — Prod. de nitrites alcalins ou alcalino-terreux [*J. et A. Mc Gougan*], B. F. 271890, 198. — Prép. de nitrites [*A. Knop, Baden*], E. P. 17497, 123. — Proc. de prép. de nitrites alcalins et alcalino-terreux [*John et Angus Mc Gougan*], E. P. 7715⁹⁷, 324.

Nitroglycérine. — Perf. à la prép. [*Rynoch et Co Ld et Cocking*], E. P. 28890⁹⁶, 123.

Noir d'aniline. — Nouv. mode de mordançage pour noir d'aniline [*Marot et Bonnet*], B. F. 271703, 201. — Emploi des alcools dans les mordants de noir d'oxydation pour protéger les fibres textiles [*Marot et Bonnet*], B. F. 275169, 399. — Prod. d'un noir d'aniline grand teint par l'emploi de l'acide lactique ou de lactate [*C.-H. Boehringer Sohn*], D. P. 96600, 121.

Noir Vidal. — Proc. perf. pour la teinture avec le noir, dit noir Vidal, et autres mat. col. du même groupe [*Holtken et Cie*], B. F. 276612, 399.

Ornementation (Proc. d') de tissus à poils, tels que velours, peluches, etc. [*Voland*], B. F. 271350, 204. — Proc. de dorure et de peinture du velours et autres tissus semblables [*A. Bretschneider*], D. P. 97687, 474.

Oxalique (Ac.). — Fabrication d'ac. oxalique et d'oxalates [*Goldschmid*], B. F. 272084, 198.

Oxamiques. — Prép. d'ac. oxamique de la série de la benzidine [*Bayer*], D. P. 95060, 78.

Oxazines (Couleurs). — Perf. à la prép. de mat. col. bleues pour mordants *Ch. de la Harpe p. L. Durand-Huguenin et Cie, Bâle*], A. P. 585934, 41. — Prod. et fixation simultanées sur la fibre des mat. col. du groupe des quinone-oximes [*Kalle*], B. F. 275765, 399. — Proc. pour prod. sur la fibre préparée ou non avec des phénols les comb. de tannin, d'antimoine ou de chrome, des mat. col. contenant le groupe des quinone-imines en partant de leurs composants, par la voie de l'impression [*Cie Par.*], B. F. 276555, 399. — Nouv. mat. col. dériv. des oxazines et teignant du bleu violet au bleu verdâtre [*Durand-Huguenin*], B. F. 275798, 398; E. P. 6055, 327. — Prod. de couleurs grand teint sur la fibre par l'action de l'acide nitreux à l'état naissant sur les phénols et les ac. oxycarboliques sous l'influence de la chaleur [*Meister*], D. P. 97096, 169. — Prép. d'oxazines vertes acides [*Levinstein*], D. P. 97875, 471.

Oxydes. Perf. à la prépar. d'oxydes et d'hydrates par l'électrolyse de solutions salines avec des anodes de métaux correspondants [*Q. Strecker et H. Strecker*], E. P. 26923, 324.

Oxydrifuge. Nouv. produit d'imperméabilisation, dénommé « *Oxydrifuge* » [*Delbeke*], B. F. 271875, 205.

Oxynaphtindo-phénolthiosulfoniques. Prép. [*Badische*], D. P. 97675, 318.

Ozone. Ozoniseur industriel [*Andreoli*], B. F. 268865, 86; B. F. 268865 add., 198. — Proc. et appareil pour la fabrication de solutions concentrées d'ozone [*Sprunger*], B. F. 272288, 198. — Appareil à 3 compartiments pour la fabrication de l'ozone [*Andreoli*], D. P. 96058, 165.

Papier (Impression). Reproduction des tapisseries sur papiers veloutés par l'impression aux encres grasses [*Courbet et de la Barge de Certeau*], B. F. 271725, 206.

Phénétol. Prép. simultanée de *p.*-nitrophénétol et d'ac. nitrotolnènesulfonique [*Monnet*], D. P. 95965, add. au D. P. 91314, 119.

Phénol. Proc. pour produire le phénol en poudre par l'emploi de l'anhydride d'ac. borique [*Lutze*], B. F. 271580, 198; E. P. 22130⁹⁷, 83. — Application des phénols, amines, etc., comme substitut complet ou partiel du savon dans le lavage, le dégommage, etc., etc. [*Soc. Neue Augsburger Kattunfabrik*], E. P. 6798⁹⁷, 175. — Emploi de phénolates alcalins pour blanchir, dégraisser, etc. [*Taylor*], E. P. 25642⁹⁸, 479.

— **(Amino-).** Prép. [*Vidal*], D. P. 95755, 79; E. P. 5697, 325. — Prép. d'aminophénols et naphtols par les agents réducteurs en milieu sulfurique concentré [*Vidal*], B. F. 275862, 397. — Prép. d'aminophénols et naphtols

par les agents oxydants en milieu sulfurique [*Vidal*], B. F. 275863, 397.

— (**Chloro-**). Prép. nouv. et industrielle de l'*o.*-chlorophénol [*Flamand*], B. F. 265901, add., 397.

Phénétidine. Prép. d'un produit de condensation de la — avec le furfurol [*Rad*], D. P. 96658, 166. — Prép. de méthényldi-*p.*-phénétidine etanisidine [*Goldschmidt*], D. P. 97103, 243. — Prép. de prod. de condensation de la *p.*-phénétidine avec le glucose et la galactose [*Claus et Rée*], D. P. 97736, 317; E. P. 26333 97, 476. — Perf. à la prod. d'acétophénonephénétidine [*Valentiner*], E. P. 5456 97, 325.

Phloroglucine. Prod. [*Man. Lyon.*], B. F. 273830, 332.

Peroxyde de sodium. Appareil pour sa fabrication [*Nuendorf*], D. P. 95063, 164.

Phorone. Prép. de dérivés hydroxy-laminés [*Schering*], D. P. 97501, 244.

Phtalaldéhyde. Prép. [*Monnet*], B. F. 271986, 198.

Phtaléines. Prép. de colorants basiques jaune rouge de la série des phtaléines [*Bindschedler*], D. P. 96108, 120.

Pipérazine. Prép. de sels stables et non hygroscopiques [*Bishop et Passmore*], E. P. 26078 96, 38.

Pipéridine. Prép. de nouveaux produits dérivés de la pipéridine [*Turner et C°, Schidrowitz et O. Rosenheim*], E. P. 4607 97, 123. — Proc. de préparation des ac. γ-oxypipéridine carboniques [*G. Merling, Berlin*], A. P. 591483, 122.

Plomb (Blanc de). Perf. à la prépar. [*T. C. Sanderson*], E. P. 6324 97, 172. — Perf. à la prépar. du carbonate de plomb [*Eyles, Bapelye, Applegate*], E. P. 30242 97, 324.

Polissage. Perf. apportés dans le polissage des étoffes [*Bouchard et Guény*], B. F. 272061, 204.

Purines. Fabric. de la trichloropurine [*Boehringer*], B. F. 267356, 86. — Fabric. des oxypurines et de leurs dérivés alcoylés en partant des trichloropurines [*Boehringer*], B. F. 271156, 198. — Fabric. des dérivés sulfurés de la purine [*Boehringer et Sohne*], B. F. 275454, 397. — Prép. de dichloroxypurines alcoylées [*Boehringer*], D. P. 96854, 243. — Prép. d'amino et d'hydrazino combinaisons de la purine [*Boehringer*], D. P. 96926, 243. — Prép. de trichlorpurine [*Boehringer*], D. P. 96363, 165. — Perf. à la prépar. de la dichloroxypurine [*Boehringer Sohne*], E. P. 3957 97, 83. — Prép. des dichloroxypurines alcoylées [*Boehringer Sohne*], E. P. 8915 97, 324. — Prép. de thiopurines par l'action des sulfhydrates alcalins sur les purines chlorées [*Boehringer Sohne*], E. P. 4736 98, 325.

Produits thérapeutiques organiques. Prép. [*Hoffmann, La Roche et Cie*], E. P. 29446 96, 37.

Pyrazolone. Prép. d'une diméthylaminophényldiméthylpyrazolone [*Meister*], D. P. 97011, 243. — Prép. de phenylalcoylpyrazolones [*Meister*], E. P. 9268, 325.

Pyrocatéchine. Prod. de pyrocatéchine monoéthylée [*F. H. Hahle p. F. von Heyden*], A. P. 580575, 40. — Prép. d'ac. pyrocatéchine-*p.*-sulfonique [*Monnet*], D. P. 97099, 244.

Pyroxyline. Composés stables de — [*Stevens N. J. pour The Celluloid C°*], A. P. 589870, 122.

Pyruviques (Ac. nitro-alphyl-). Prép. [*Meister*], E. P. 25569 97, 82.

Quillaya. Proc. de purification de l'extrait de quillay [*Kauffmann, Asperg Würtemberg*], D. P. 98704, 319.

Quinizarine. Prép. de leucoquinizarine H [*Bayer*], D. P. 95271, 77. — Prép. du vert de quinizarine sulfoné [*Bayer*], D. P. 95625, 78.

Quinones. Prép. de prod. de condensation des quinones avec des phénols [*Friedlender et Blumenfeld*], D. P. 96565, 166.

Rame continue à déraillage automatique [*Cholet*], B. F 272186, 204.

Ramie. Perf. au traitement de la ramie et autres plantes fibreuses : appareils employés [*Martenald et Beyle*], E. P. 14808 97, 481.

Résorcine céruléine. Prép. de produits de substitution halogénés au moyen de la résorcine céruléine [*Meister*], D. P. 98075, 318.

Rhodamines. Perfect. à la prép. de rhodamines [*O. Muller pour Bindschedler, Bâle*], A. P. 584110, 41. — Prép. de nouvelles mat. col. appartenant à la classe des *m.*-aminophénol phtaléines [*Badische*], B. F. 286697, 200. — Prép. de color. acides rouges au moyen de meta-aminophénolsbenzylés [*Badische*], D. P. 97015, 246. — Prép. de rhodaminedialcoylamides [*Meister*], E. P. 15997 97, 38. — Mat. color. de la série des rhodamines [*Badische*], E. P. 2655 97, 84. — Prép. de rhodamines au moyen de l'aldehyde *o.*-phtalique et produits intermédiaires [*Monnet*], E. P. 19785 97, 479.

Rhodazines. Prép. de mat. color. rouges dites — [*Ville*] A. P. 589766; 591309, 85.

Rosindone. Prép. de color. de la série de la rosindone [*Actien Gesell.*], D. P., 97211, 246.

Rouge paranitraniilé. Procédé pour rendre solide à la lumière le rouge de paranitraniline et analogues appliqués sur les fibres végétales ou sur la soie [*H. Kœchlin*], E. P. 15587 97.

Saccharines. Prép. [*Bayer*], D. P. 96125, 119. — Proc. de sépar. d'ac. *o.*-anhydro-sulfamine benzoïque et d'ac. *p.*-sulfamine benzoïque [*R. Barge*], B. F. 268351, 86.

Saccharéines. Prép. de color. rouges dits « saccharéines » [*Monnet*], E. P. 18017 97, 479.

Safranines. Prép. de mat. color. grises [*Cobenzl p. Meister*], A. P. 587397, 85. — Prod. de nouvelles mat. color. de la série des safranines [*Act. Gesell.*], B. F. 271572, 210. — Prép. de mat. color. genre safranines [*Man. Lyon.*], D. P. 94238, 76. — Prép. de nouveaux dérivés des safranines [*Meister*], E. P. 7329 97, 173. — Prép. de color. genre safranines [*Meister*], E. P. 8383 97, 173.

— (**Diazoïques**). Prép. de mat. color. safranineazoïques [*Cassella*], D. P. 95668, 77; E. P. 7337 97, 178.

Salicylique. Prép. d'un nouv. prod. pharmaceutique avec l'ac. salicylique et l'ac. gallique [*Bayer*], E. P. 9898, 249. — Prép. de l'ac. salicylacétique [*Riedel*], E. P. 11596, 249.

Salol. Prép. d'un tribromosalol fondant à 195° C. [*Rosenberg*], D. P. 96105, 166.

Santalol. Prod. de santalol pur [*C. A. S. et H. Stelche*], E. P. 13965 97, 476.

Savon. Perfect. à la prép. d'un savon pour la teinture et l'apprêt des tissus textiles [*J. Stockhausen*] E. P. 24868 97, 124 et 125.

Séchage. Méthode perfect. pour sécher les tissus, filés, etc. [*Mac Phaile*], E. P. 11448, 330. — Pincette pour machines à tendre, à sécher, etc. [*J. Horton, W. Horton, C. Heat et W. Tweeda'e*], D. P. 97692, 473.

Sels. Purification des sels [*Baker*], D. P. 96225, 165.

Silicates. Proc. de prep. de silicates alcalins et d'ac. nitrique [*W. Garroway-Glasgow*], A. P. 590143, 122. — Prép. de silicates alcalins solides et facilement solubles [*Henkel*], E. P. 9730, 324.

Soie. — Perf. apporté à la teinture et au blanch. de la soie [*Spindler*], B. F., 273111, 335. — Perf. au traitement de la soie pour la teinture et le blanchiment [*Spindler et Gohring*], E. P. 28115 97, 175.

Soie artificielle. — Manufacture de soie artificielle [*Wollereck*], E. P. 3898, 395. — Perf. à la fabr. de soie artificielle au moyen de coton [*W. Porter, Dreaper Harry et Kneebone Tompkins*], E. P. 17901 97, 189. — Proc. de fabric. d'une soie artificielle à l'aide de la cellulose dissoute dans une solut. d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque [*H. Pauly*], D. P. 98642, 473.

Stilbène. — Prép. de mat. col. du groupe stilbène [*Clayton*], B. F. 273018, 334; E. P. 21399 97, 180. — Prép. de mat. col. dérivées du dinitrostilbène disulfoné [*Clayton*], B. F. 273037, 334. — Prép. de prod. d'oxydation du dinitrostilbène disulfonique du D. P., 79241 [*Leonhardt*], D. P. 96107, 121. — Prép. de l'ac. azostilbène disulfonique par réduction de l'ac. diuitrosostilbène disulfonique [*Leonhardt*], D. P. 96929, 246. — Prép. de nouv. colorant [*Levinstein*], E. P. 18376 97, 394.

Sulfiniques aromatiques (Ac.) — Prép. [*Bayer*], B. F 26078, add., 198; D. P. 95330, 118; E. P. 23047 97, 475. — Prép. de la sulfimide benzoïque (saccharine) [*Monnet*], B. F. 269127, 125.

Sulfocyanures. — Prép. d'un col. jaune au moyen des sulfocyanures [*Goldberg, Stepermann, Flemming*], E. P. 16190^{97}, 480.

Sulfurique (Ac.). — Perf. apportés à la fabrication simultanée des ac. sulfurique et chlorhydrique [*Schneider*], B. F. 270996, 197. — Fabr. d'ac. sulfurique anhydre [*Cie Paris.*], B. F. 275927, 397; [*Meister*], B. P. 605^{97}, 476. — Perf. aux méthodes pour concentrer l'ac. sulfurique [*Howard, Boston*], E. P. 1762^{97}, 172. — Perf. aux appareils pour la concentration et la rectification de l'ac sulfurique et d'autres acides [*J.-E. Campell*], E. P. 3592^{97}, 123. — Perf. à la purification et à la concentration de H^2SO^4 [*Kynoch et Co et Cocking*], E. P. 28891^{96}, 124. — Perf. aux appareils pour la concentration de H^2SO^4 et autres liquides [*Th. G. Webb*], E. P. 29881^{96}, 171.

Tannage. — Perf. au tannage des peaux [*Dreher pour Boehringer Sohn*], A. P. 590036, 123.

Tannins. — Transformation d'extraits pour teinture et tannerie en nouveaux produits de plus grande valeur industrielle par l'action des bisulfites, sulfites ou hydrosulfites de soude, potasse, etc. [*Lepetit, Dollfus et Ganser*], B. F. 265693, 127. — Proc. de décoloration des extraits tannants à l'aide de matières oléagineuses [*Soc. an. de mat. tann. et prod. chim.*], B. F. 267991, 87. — Prép. de prod. de condensation des ac. tanniques avec l'hexaméthylène tétramine [*Hoch*], D. P. 95186, 79. — Proc. permettant d'augmenter la richesse des extraits tanniques au moyen de l'électrolyse [*Cerych*], D. P. 95187, 79. — Perf. aux traitements des liquides tannants pour les clarifier, les blanchir ou les décolorer [*Sanford*], E. P. 12450, 325.

Tannin et aldéhyde formique (Tannoforme). — Perf. à la prép. des ac. méthylène ditanniques au moyen d'aldéhyde formique et de tannin [*E.-H.-C. Dürkopf*], E. P. 6686^{97}, 83. — Nouv. prod. de condensation de l'aldéhyde formique avec les tannins [*Dürkopf*], E. P. 6790, 324.

Tartrazine. — Perf. à la prod. de tartrazine et nouveaux produits intermédiaires [*Badische*], E. P. 765^{97}, 38.

Teinture (Appareils). Chaudière de teinture dénommée « La Silencieuse » [*Barbe*], B. F. 268827, 87. — Cylindre sécheur pouvant être chauffé à la vapeur ou par un liquide chaud [*Jagenburg*], B. F. 268998, 87. — Appareil pour l'applic. des couleurs fondamentales [*Wenck et Hoch*], B. F. 270367, 206. — Appareil pour la teinture de la laine cardée [*Ant. Schmit*], B. F. 270499, 291; E. P. 485^{97}, 395. — Nouvel appareil à teindre les matières textiles en écheveaux et tissus de bonneterie [*Collot*], B. F. 271934, 203. — Système de teinture des mat. textiles à un état quelconque de préparation [*Ste anon. de Roubaix*], B. F. 272925, 335. — Machine permettant de teindre les fils par intervalles avec différentes couleurs [*Leven*], D. P. 94518,80, E. P. 27409^{96}, 40. — Système d'appareils pour le traitement des tissus et des fibres textiles en l'absence de l'air [*Soc. Ed. Gessler's he Erben*], D. P. 94882, 247. — Appareil pour la teinture en pièces caractérisé par un bain de teinture en circulation continue [*C. Mane*], D. P. 95235, 248. — Conduit spécial pour la circulation continue du bain de teinture dans les appareils munis d'un monte-jus à air comprimé [*H. Illgen*], D. P. 95357, 248. — Appareil de teinture [*Thies*], D. P. 95701, 319. — Porte-bobines pour la teinture, l'apprêt, le lavage, etc. en bobines [*G. Linkmeyer*], D. P. 97343, 473. — Appareil pour blanchiment et teinture des fibres textiles [*Homberg*], D. P. 98092, 319. — Appareil pour teindre les fils [*W. J. et H. Moorhouse*], E. P. 26816^{96}, 84. — Perf. aux mach. à teindre les écheveaux [*Bentley et Burgoyne*], E. P. 780^{97}, 329. — Perf. aux appareils pour la teinture, le blanchiment, etc., des fils sur bobines [*C. Kœnig, St-Pétersbourg*], E. P. 9011^{97}, 176. — Perf. à la teinture et au finissage des fibres de coton et d'autres substances [*Jacob*], E. P. 23490^{97}, 253. — Appareil pour sécher et teindre les tissus de toutes espèces [*L. J. Von Vreckom*], E. P. 23886^{96}, 39. — Machine perf. pour teindre les tissus [*Slater*], E. P. 1907^{897}, 481. — Perf. aux appareils à teindre les fils pour tapis [*Horack*], E. P. 25433^{97}, 330. — Perf. aux appareils pour la teinture, le blanchiment, etc. des filés sur bobines [*W. Beaumont*], E. P. 27690^{97}, 175.

Teinture (Procédés). Procédé de teinture [*V. G. Bloede*], A. P. 583298, 41. — Proc. de teinture en noir [*E. von Portheim*], A. P. 586865, 86. — Proc. pour la teinture des tissus mixtes [*H. Schaeffer*], A. P. 592022, 122. — Proc. de teinture [*V. G. Bloede*], A. P. 593192, 122. — Prod. de nuances noires sur coton [*Bayer*], B. F. 272226, 335. — Proc. de teinture [*Lang et Cie*], B. F. 273064, 335. — Prod. de nuances résistantes brunes et brun noir sur la fibre en combinant le naphtol aux diazoïques des diaminocarbazols [*Cie Par.*], B. F. 273523, 335. — Prod. de nuances solides sur coton [*Bayer*], B. F. 273609, 335. — Teintures de mi-laines sur bains acides avec des mat. color. polyazoïques basiques [*Meister*], E. P. 5119^{97}, 84. — Proc. de teinture en laques solides de tannin-antimoine avec les colorants polyazoïques et azoïques de safranines sur fibres végétales [*Meister*], E. P. 5259^{97}, 175. — Perf. à la teinture de certaines couleurs sur fibres végétales, filés ou tissus par l'emploi de silicate de soude [*Gotty et Co*], E. P. 7041^{97}, 175.

Théobromine. Fabrication [*Boehringer*], B. F. 267351, 86.

Thiazines (Couleurs). Prod. de nouv. mat. color. [*Act. Gesel.*], B. F. 272308, 334. — Mat. color. thiazines bleues [*Meister*], D. P. 95738, 76. — Transform. des indophénolthiosulfonique en colorants thiazines [*Badische*], D. P. 96690, 168. — Prép. de color. genre bleu méthylène [*Kehrmann*], D. P. 96859, 245. — Perf. à la prép. de la *p.*-dioxythiazine et de la *p.*-aminooxythiazine [*Vidal*], E. P. 5691^{97}, 123.

Thiazol. Prép. de mat. color. soufrées (thiazol [*Bayer*], D. P. 97285, 246.

Toluène (Chloro-). Prép. de dérivés chlorés du toluène au moyen des toluènes sulfochlorures [*Monnet*], B. F. 268607, 125.

Toluène (Sulfo-). Séparation du sulfochlorure d'*o.*-toluène, d'un mélange d'*o.* et *p.*-sulfochlorure de toluène [*Majert et Ebers*], D. P. 95338, 79. — Prép. des ac. *o.*-sulfotoluène et *o.*-sulfobenzoïque par oxydation de l'*o.*-thiocrésol [*Rauff*], E. P. 10810^{97}, 37.

Toluène Sulfonitro). Prép. de prod. d'oxydation du *p.*-nitrotoluène sulfonique [*Clayton*], B. F. 273384, 334.

Tondage. Machine à tondre à deux rouleaux tondeurs, tondant le tissu dans deux directions opposées [*A. Mathonet et E. Mathonet*], D. P. 97801, 474.

Triphénylméthane (Couleurs du). Prép. de colorants de la série du triphénylméthane solides aux alcalis [*Bayer*], B. F. 263999, 126. — Fabric. de mat. color. solides aux alcalis et de la série du triphénylméthane [*Cie Par.*], B. F. 268558, 126; B. F. 268558, add., 200; B. F. 268558, add., 335. — Prép. de mat. color. vertes et vert bleu solides aux alcalis et dérivés du triphénylméthane [*Poirrier*], B. F. 268172, 87; add., 334; E. P. 18602^{97}, 327. — Prép. de mat. color. à fonction acide [*Prud'homme*], B. F. 268686, 126; E. P. 16713^{97}, 327. — Prép. de mat. color. de la série du triphénylméthane et de produits intermédiaires [*Clayton Aniline*], B. F. 276007, 398. — Prép. de mat. color. bleues de la série du diphényl-*o.*-tolylméthane [*Meister-Lucius*], D. P. 96230, 168. — Prép. de colorants bleu violet de la série de la rosaniline [*Sandoz*], D. P. 96702, 168. — Prép. d'ac. disulfo de la série du vert malachite [*Bayer*], D. P. 97106, 246. — Prép. d'ac. sulfoniques de la série du diphenylnaphtylméthane [*Bayer*], D. P. 97286, add. à D. P. 97106, 246. — Prép. de colorants verts et bleus solides aux alcalis, de la série du trialphylméthane [*Meister*], D. P. 97638, 318; E. P. 21751^{97}, 477; E. P. 22242^{97}, 477. — Colorants bleu vert de la série du triphénylméthane solides aux alcalis [*Bayer*], E. P. 3452^{97}, 83. — Nouveaux produits carboxylés dérivés de composés aminés et phénoliques du triphenylméthane [*Vidal*], E. P. 5535^{97}, 174. — Colorants dérivés des produits carboxylés aminés et phénoliques du triphenylméthane du E. P. 5535 [*Vidal*], E. P. 5689^{97}, 174. — Oxydation des leucobases dérivées du trialphylméthane au moyen d'ozone [*Otto*], E. P. 14917^{97}, 325; B. F. 267881, 86. — Mat. color. dérivées du diphenylnaphtylméthane solides aux alcalis [*Bayer*], E. P. 15478^{97}, 327. — Prod.

de colorants du trialphylméthane solides aux alcalis (*Meisler*), E. P. 16483[97], 327.

Tropine Pseudo-. Proc. de préparation $C^8H^{15}NO$ (*R. Willstäter p. E. Merck, Darmstadt*), A. P. 585010, 40.

Urique (Ac.). Proc. de prép. de l'ac. triméthylbenzylurique (*E. Fischer p. Boehringer Söhne*), A. P. 588412, 85. — Prép. d'ac. uriques alcoylés (*Boehringer*), B. F. 267925, 86. — Fabric. des xanthines alcoylées en partant des ac. uriques alcoylés (*Boehringer Söhne*), B. F. 276278, 397. — Prép. d'ac. amino-urique au moyen de l'ac. iminopseudo-urique (*Boehringer*), D. P. 95062, 78. — Perf. à la prép. d'ac. uriques substitués (*Boehringer Söhne*), E. P. 65[illegible]97, 37. — Perf. à la prép. des ac. uriques alcoylés (*Boehringer*), E. P. 7341[97], 173.

Vanadium. Application à la teinture (*Mines de Vauli*), B. F. 27[illegible]552, 201.

Vanilline. Proc. pour obtenir de la vanilline (*W. Mayer*), A. P. 585584, 40. — Prép. de vanilline-*p*.-phénétidine (*Zimmer et Cie*), D. P. 96[illegible]42, 165.

Vaporisage. Perf. au vaporisage des mat. fibreuses teintes ou imprimées (*Giesler et Dubert*), E. P. 16957, 330.

Varechs. Perf. à la prép. de produits organiques retirés des varechs (*Krefting*), E. P. 12275[97]; 12288[97], 475.

Viscose. Perf. dans l'impression, le collage et l'apprêt des fibres textiles végétales (*Viscose-Syndicate Ld.*), B. F. 271145, 128.

Xanthine. Prép. de dérivés de la xanthine (*Fischer p. Boehringer*), A. P. 588327, 85. — Manuf. d'hétéroxanthine, de paraxanthine et de méthylhypoxanthines (*Boehringer Söhne*), E. P. 23005[97], 478; B. F. 271119, 198. — Perf. à la prép. et dérivés de la (*Boehringer Söhne*), E. P. 5919[98], 325.

Zinc. Nouveau mode de prod. de chlorure de zinc ou de zinc et de chlore (*Hæpfner*), B. F. 271193, 198. — Perf. aux appareils employés pour l'électrolyse de nZ. plus spécialement destinés à l'électrolyse de $ZnCl^2$ (*Hunter et United Alkali C^o*), E. P. 28764[96], 169.

ERRATA

Pages.						
40, 1re col. 25e lig.,	au lieu de :	A. P. 85[illegible]583,	lire :	58[illegible]583
57, 2e — 3e —	—	Chlorène	—	Chlorine.
77, 1re — 28e —	—	D. P..	—	D. P. 95624.
88, — — 4e —	ajouter :	B. F. 269092, 27 juill. 1897.		
— — — 18e —	—	B. F. 268381, 2 juill. 1897.		
— — — 50e —	au lieu de :	2[illegible]61[illegible]8	lire :	269138.
125, 2e — 31e —	—	26929	—	269209.
127, 1re — 44e —	ajouter :	*Cie Par.*, B. F.		269001.
128, — — 58e —	au lieu de :	encreuse	lire :	essoreuse.
167, 2e — 15e —	—	9669	—	96669.
168, 2e av.-dern. lign.,	—	25719	—	95719.
169, 1re — 22e —	—	25826	—	95826.
— — — 53e —	—	29096	—	97096.
— 2e — 33e —	—	25827	—	95827.
180 — — 18e —	—	Arnend	—	Amend.
— — — 37e —	—	—	—	—
181, 1re — 34e —	—	7 %	—	70 %.
182, — — 26e —	—	contenant,	—	contenant par litre.
— — — 36e —	—	moins	—	plus.

Pages.				
183, 1re col. 10e lig.	au lieu de :	10000 gr.,	lire :	10 lit.
184, — — 22e —	—	10000 gr. 1 lit.	—	sèche.
185, — — 47e —	—	8 gr. 50,	—	850 gr.
187, fig. 100, ajouter après impression : noir d'aniline avec les couleurs.				
198, 1re col. 26e lig.,	au lieu de :	27278	lire :	26[illegible]787.
— 2e — 5e —	—	phtaline	—	naphtaline
249, — — 6e —	—	25942	—	95942.
— — — 7e —	—	22361	—	92361.
— — — 24e —	—	27593	—	97593.
271, 2e — [illegible]	—	page 230,	—	205.
318, 1re — 53e lig.,	—	18011	—	98011.
325, 2e — 14e —	—	juin 98,	—	juin 97.
— — — 15e —	—	268261	—	268262.
391, 1re — 21e —	—	Zidoff	—	Lidoff.
392, — — 26e —	—	—	—	—
— — — 39e —	—	Marzownikoff,	—	Markownikoff.

Pl. II. Sommaire. L'indication 4 se rapporte à 7, la 7 à 8 et la 8 à 4.

Corbeil. — Imprimerie Éd. Crété.